Über den Einfluß der Stellung doppelter Bindungen auf die Stärke organischer Säuren und Basen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Heinrich Bart
aus Bad Dürkheim (Rheinpfalz)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Heidelberg 1913
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fichter und Dr. Rupe.

Basel, den 23. Dezember 1912.

Rud. Fueter, Dekan.

Meinem lieben Onkel

C. Adolph Bart

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0100

I. Allgemeiner theoretischer Teil.

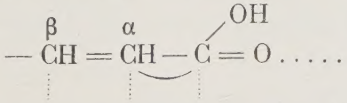
FICHTER[1]) hat gefunden, daß bei ungesättigten isomeren Monocarbonsäuren eine Gesetzmäßigkeit auftritt, welche sich folgendermaßen zusammenfassen läßt:

Ohne Ausnahme zeigen αβ-ungesättigte Carbonsäuren einen niedrigeren Dissoziationskoëffizienten als βγ-ungesättigte Carbonsäuren. Wegen des negativen Charakters der Doppelbindung hätte man das Entgegengesetzte erwarten müssen. Nach OSTWALDS Theorie[2]) sollte sie die Carboxylgruppe analog beeinflussen wie andere negative Substituenten, welche eine um so größere Steigerung des Dissoziationskoëffizienten verursachen, je näher sie der Carboxylgruppe stehen. Meine Aufgabe war es nun, die Ursache dieses Phänomens zu ergründen.

Hierbei kamen mir die Vorstellungen, welche THIELE über das Wesen der ungesättigten Verbindungen inauguriert hat, zu Hilfe.

Mit THIELE nehme ich an, daß eine αβ-ungesättigte Säure ein konjugiertes System enthält. Dasselbe besteht aus einer sogenannten aktiven Doppelbindung, welche die Stellung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom einnimmt, und einer zweiten aktiven Doppelbindung, die zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe steht.

Verbunden sind diese beiden aktiven Doppelbindungen durch eine inaktive Doppelbindung, welche das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe mit dem α-Kohlenstoffatom verbindet, wie durch nachfolgendes Formelbild illustriert wird:



[1]) Vortrag, gehalten in der Naturf. Gesellsch., Basel, Ann. 334, 208.
[2]) Ztschr. f. phys. Chemie, III, 383.

Ich werde nun im nachfolgenden zu begründen versuchen, daß die sogenannte „inaktive Doppelbindung", welche speziell in αβ-ungesättigten Carbonsäuren vorkommt, für deren eigentümliches Verhalten verantwortlich zu machen ist.

Der Einfluß dieser Doppelbindung kann sich wie der einer „aktiven Doppelbindung" in verschiedener Weise geltend machen: sie kann einerseits die Dissoziation der Carboxylgruppe in COO- und H-Ionen beeinflussen, anderseits eine Einwirkung auf die „mechanische Drehung" derselben ausüben. Dieses letztere Verhalten der Carboxylgruppe ist seiner Zeit von THIELE[3]) zur Erklärung der anormalen Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonsäure angenommen worden. THIELE spricht die Vermutung aus, daß die inaktive Doppelbindung eine Einwirkung auf die Beweglichkeit der Carboxylgruppe, also eine spezifische Wirkung ausübt, sie vielleicht verhindert oder erschwert. Ferner ist von RUPE[4]) gezeigt worden, daß der Eintritt der aktiven Doppelbindung im Mentholester gesättigter Carbonsäuren je nach der Stellung die optische Drehbarkeit ganz spezifisch variiert. Ich werde noch später auf diese Beziehungen zurückkommen.

Der Beweis, daß tatsächlich ein Zusammenhang zwischen der Gegenwart einer inaktiven Doppelbindung und der Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe besteht, soll in folgendem durch Beispiele erbracht werden.

Die Forschungen FICHTERS und SONNEBORNS[5]) haben gezeigt, daß die Crotonsäure, eine αβ-ungesättigte Säure, einen kleineren Dissoziationskoëffizienten aufweist wie die isomere βγ-ungesättigte Vinylessigsäure. Dieses Ergebnis steht, wie oben schon angedeutet, im Widerspruch mit der OSTWALD'schen Regel, daß bei ungesättigten isomeren Carbonsäuren durch die Annäherung der „aktiven Doppelbindung" zur Carboxylgruppe die Dissoziationskonstante erhöht wird.

---

[3]) Ann. 306, 106, 107, 108 [1899].

[4]) Ann. 327, 157.

[5]) B. 35, 938; Diss. SONNEBORN, Basel 1902.

OSTWALD hat eben bei seinen Überlegungen nur den Einfluß der „aktiven Doppelbindung" berücksichtigt. Daß diese Doppelbindung einen ausgesprochenen negativen Charakter besitzt, fällt ganz deutlich beim Vergleich der Dissoziationskoëffizienten der Vinylessigsäure und n-Buttersäure ins Auge.

$CH_2 = CH - CH_2 - COOH \quad K = 0{,}0038$
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH \quad K = 0{,}0015.$

OSTWALD hat auch aus dem Verhalten zweibasischer ungesättigter Carbonsäuren seine Schlüsse gezogen und diese direkt auf einbasische übertragen. Dies ist durchaus unzulässig, da jetzt durch die Untersuchungen von FICHTER und PROBST[6]) experimentell erwiesen ist, daß gewisse zweibasische ungesättigte Säuren auch ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigen können wie einbasische Carbonsäuren.

In einer andern Arbeit FICHTERS[7]) in Gemeinschaft mit PFISTER wurde dargetan, daß beim Eintritt der aktiven Doppelbindung in die normale Valeriansäure die Acidität erhöht wird und mit der Annäherung an das Carboxyl solange zunimmt, bis sich zwischen diesem und der aktiven Doppelbindung ein konjugiertes System bildet, wodurch die Acidität der betreffenden Säure plötzlich auffallend niedrig wird.

N-Valeriansäure	$K = 0{,}00161$
$\alpha\beta$-Pentensäure	$K = 0{,}00148$
$\beta\gamma$-Pentensäure	$K = 0{,}00335.$

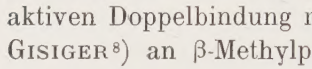
Analog liegen die Verhältnisse bei den von den gleichen Autoren untersuchten Hexensäuren. Es zeigt hierbei nur die $\delta\epsilon$-Hexensäure ein etwas abweichendes Verhalten, wofür wohl die Endständigkeit der Doppelbindung verantwortlich zu machen ist.

N-Capronsäure	$K = 0{,}00140$
$\alpha\beta$-Hexensäure	$K = 0{,}00189$
$\beta\gamma$-Hexensäure	$K = 0{,}00264$
$\gamma\delta$-Hexensäure	$K = 0{,}00174$
$\delta\epsilon$-Hexensäure	$K = 0{,}00191.$

[6]) Inaug.-Diss. PROBST, Basel 1909.
[7]) Ann. 334, 201; Inaug.-Diss. PFISTER, Basel 1903.

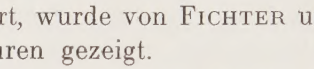
Daß der Eintritt einer Methylgruppe in β-Stellung zum Carboxyl die Beziehungen zwischen diesem und der inaktiven Doppelbindung nicht stört, wurde von FICHTER und GISIGER[8]) an β-Methylpentensäuren gezeigt.

β-Methyl-αβ-pentensäure



$K = 0{,}00073$

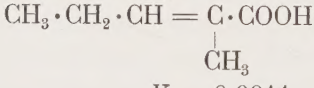
β-Methyl-βγ-pentensäure



$K = 0{,}0028.$

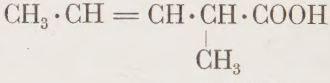
Vergleicht man die von FICHTER in Gemeinschaft mit RUDIN[9]) für α-Methyl-βγ-pentensäure und die mit FÜEG[10]) für α-Methyl-γδ-pentensäure ermittelten Dissoziationskonstanten, mit dem von OSTWALD für α-Methyl-αβ-pentensäure gefundenen Dissoziationskoeffizienten, dann findet man auch hier keine Änderung der typischen Verhältnisse, es wird also weder in α- noch in β-Stellung von der Methylgruppe ein Einfluß auf die Doppelbindung ausgeübt.

α-Methyl-αβ-pentensäure



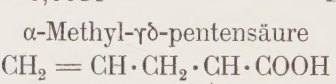
$K = 0{,}0011$

α-Methyl-βγ-pentensäure



$K = 0{,}0029$

α-Methyl-γδ-pentensäure



$K = 0{,}0021$

Aus den Untersuchungen von AUWERS, ROTH und EISENLOHR geht hervor, daß Körper, die eine Störung der Konjugation durch Methyl- und Äthylgruppen aufweisen, eine höhere thermische Konstante besitzen als solche, welche ein ungestörtes konjugiertes System enthalten. Man wäre deshalb berechtigt, die Frage zu stellen, ob die Störung der konjugierten Doppelbindung in der α-Methyl-αβ-pentensäure einen negativen oder positiven Einfluß auf die Dissoziation ausübt. Diese Frage ist jedoch nicht ohne weiteres zu be-

[8]) Inaug.-Diss. GISIGER, Basel 1905.

[9]) B. 37, 1675; Inaug.-Diss. RUDIN, Basel 1903.

[10]) Inaug.-Diss. FÜEG, Basel 1903.

antworten. Man müßte zuerst feststellen, in welcher Weise der Eintritt einer Alkylgruppe in eine Carbonsäure die Dissoziationskonstante variiert.

Ferner haben FICHTER und OBLADEN[11]) ermittelt, daß die Äthylgruppe beim Eintritt in die α-Stellung der Pentensäure deren relativen Beziehungen zum Carboxyl nicht tangiert.

α-Äthyl-αβ-pentensäure	α-Äthyl-βγ-pentensäure
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = C \cdot COOH$	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH \cdot COOH$
C_2H_5	C_2H_5
$K = 0{,}0020$	$K = 0{,}0033.$

Diese Messungen beziehen sich alle auf die Dissoziationskonstante der Säuren. Die Frage, ob ein Parallelismus zwischen Dissoziationskonstante und sonstiger chemischer Aktivität der ungesättigten Säuren besteht, haben FICHTER und MÜLLER[12]) dadurch gelöst, daß sie den Einfluß verschiedener einbasischer ungesättigter Säuren auf die Inversion von Rohrzucker, sowie auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat studierten. Ich gebe der besseren Übersicht wegen die Werte dieser Messungen tabellarisch wieder.

Tabelle I.

	Leitfähigkeit K =	Rohrzucker-Inversion $10^4 \cdot$ ca. =	Katalyse von Methylacetat $10^4 \cdot$ ca. =
Buttersäure . .	0,0015	0,0569	0,0206
Crotonsäure . .	0,0020	0,0723	0,0320
Vinylessigsäure .	0,0038	0,0941	0,0540
n-Valeriansäure .	0,0038	0,0545	0,0164
αβ-Pentensäure .	0,0015	0,0691	0,0174
βγ-Pentensäure .	0,0034	0,1738	0,0668
α-Methyl-αβ-Pentensäure . .	0,00097	0,02835	0,0235
α-Methyl-βγ-Pentensäure . .	0,00299	0,07574	0.0325

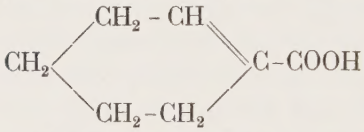
[11]) Inaug.-Diss. H. OBLADEN, Basel 1906.

[12]) Ann. 348, 256—259; Inaug.-Diss. H. MÜLLER, Basel 1905.

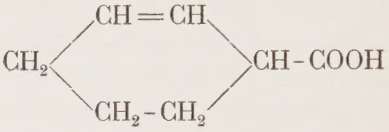
Diese Zusammenstellung beweist deutlich den nahen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischem Leitvermögen; es wird also bei ungesättigten Säuren durch die Größe der Dissoziationskonstante direkt die relative Stärke, d. h. chemische Aktivität dieser Säuren ausgedrückt.

Die FICHTER'sche Regel von der Sonderstellung der αβ-ungesättigten Säuren gilt nun nicht nur für die ungesättigten Fettsäuren, sondern auch für die aromatischen ungesättigten Carbonsäuren.

Beispiele für Benzol-Carbonsäuren haben wir in den von O. ASCHAN[13]) gemessenen Tetrahydrobenzoësäuren

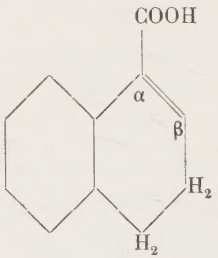


Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure
K = 0,00221

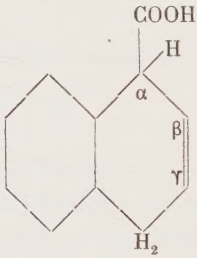


Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure
K = 0,00305.

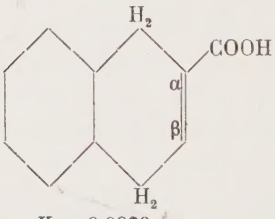
Aus der Naphthalinreihe sind die von OSTWALD[14]) gemessenen vier isomeren Dihydronaphtoësäuren zu erwähnen:



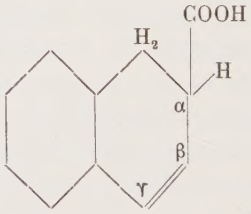
K = 0,0080



K = 0,0114



K = 0,0029

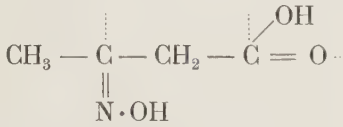


K = 0,00515

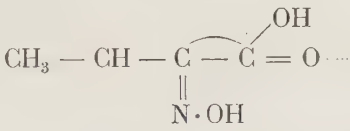
[13]) Ann. 271, 237, 271.
[14]) Ann. 266, 175.

Ganz eklatant fällt auch hier die große Dissoziationskonstante der βγ-ungesättigten Säuren gegenüber den αβ-ungesättigten auf. Es sei weiter noch ein interessantes Beispiel dafür angegeben, daß auch Systeme konjugierter Doppelbindungen anderer Art, und zwar solche, bei denen neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff noch ein anderes Element, in diesem Falle Stickstoff, beteiligt ist, ein analoges Verhalten zeigen.

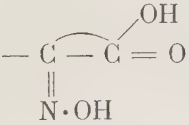
Hantzsch hat nämlich gezeigt, daß die β-Oximidobuttersäure



einen größeren Dissoziationskoëffizienten besitzt als die ihr isomere α-Oximidobuttersäure



Man sollte auch hier annehmen, daß die $= N \cdot OH$ Gruppe, ihres negativen Charakters wegen, die Dissoziationskonstante bei Annäherung an das Carboxyl erhöht. Wir haben aber hierbei wieder nichts anderes wie eine „inaktive Doppelbindung" im konjugierten System; bei der α-Oximidobuttersäure



welche eben im ganz analogen Sinn wirkt, wie bei den oben besprochenen ungesättigten Carbonsäuren. Die von Hantzsch[15]) gegebene Erklärung für das anormale Verhalten

[15]) Ztschr. f. phys. Chemie, X, 1, 1892.

dieser Imidosäuren, die von ihm in stereochemischen Eigentümlichkeiten gesucht wird, erscheint wenig plausibel.

Es wäre noch ganz interessant, zu untersuchen, ob bei Säuren, welche die Carbonylgruppe enthalten, etwa vom Typus:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$
Propionylameisensäure Acetessigsäure

die gleichen Gesetzmäßigkeiten zu beobachten sind.

Man findet also durchweg bei allen diesen Beispielen, daß die Säuren, welche ein konjugiertes System und, dadurch bedingt, eine inaktive Doppelbindung enthalten, eine Sonderstellung einnehmen.

Pfister[16]) hat versucht, das Phänomen der αβ-ungesättigten Säuren so zu erklären, daß er einen Zusammenhang zwischen dem Energieinhalt, bedingt durch die Anzahl Partialvalenzen der Molekel, und der Dissoziation der Carboxylgruppe voraussetzte; jedoch muß auf Grund der neueren Untersuchungen Rupes[17]) über das Drehvermögen dieser Verbindungen angenommen werden, daß bei der Bildung einer inaktiven Doppelbindung, durch welche immer eine starke Vermehrung des Drehvermögens auftritt, auch die Bildung neuer Energiemengen, welche diese Erscheinungen herbeiführen, vor sich geht. Wie wir aus dem Sinn des Einflusses der „inaktiven Doppelbindung" schließen können, ist dieser positiver Natur. Ich werde diese Hypothesen durch Betrachtungen an der Sorbinsäure im Verlauf der Arbeit argumentieren.

Thiele[18]) hat seinerzeit schon vorausgesagt, daß eine Verbindung mit dem System

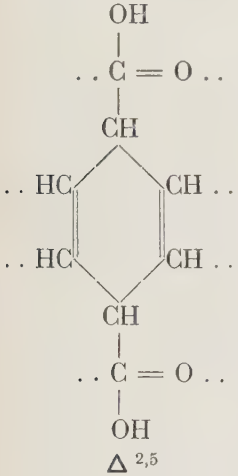
$$\begin{matrix} H & H & H & H \\ C = C - C = C - CH_2 \end{matrix}$$

wegen größerer Sättigung eine kleinere Verbrennungswärme haben müsse, als eine solche mit dem System:

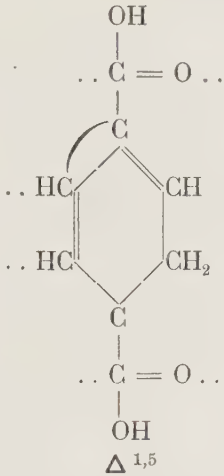
[16]) Diss. Pfister, Basel 1903.
[17]) Ann. 327, 157.
[18]) Ann. 306, 98.

$$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$$

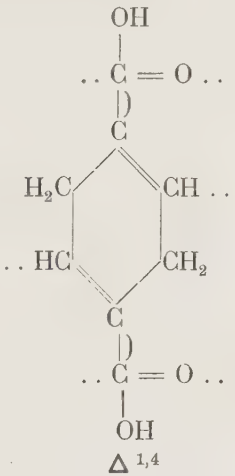
Durch Vergleich der von STOHMANN[19]) festgestellten Verbrennungswärmen der Dihydromuconsäuren (Δ^1-Dihydromuconsäure [αβ] hat die Verbrennungswärme 629,1 Cal., Δ^2-βγ hat 629,4 Cal.) und noch deutlicher in den Dihydroterephtalsäuren[20]) fand THIELE eine Bestätigung seiner Theorie



$\Delta^{2,5}$



$\Delta^{1,5}$



$\Delta^{1,4}$

Verbrennungswärmen:

845,4 Cal.	842,7 Cal.	836,1 Cal.

Eine weitere Stütze erhalten diese Vorstellungen durch die Forschungen von FICHTER und MÜLLER[21]), welche beobachtet haben, daß ein analoges Verhalten von den Verbrennungswärmen der α-Methylpentensäuren gezeigt wird.

	Cal. pro Gramm-Molekel	
α-Methyl-αβ-pentensäure	796,6	ber. für
α-Methyl-βγ-pentensäure	798,8	konst. Druck.

Ähnliche Beziehungen findet man bei Betrachtung der

[19]) Ztschr. f. phys. Chemie, X, 417.
[20]) J. f. pr. Chemie (2), 43, 3, 538.
[21]) Ann. 348, 256—259; Diss. A. MÜLLER, Basel 1905.

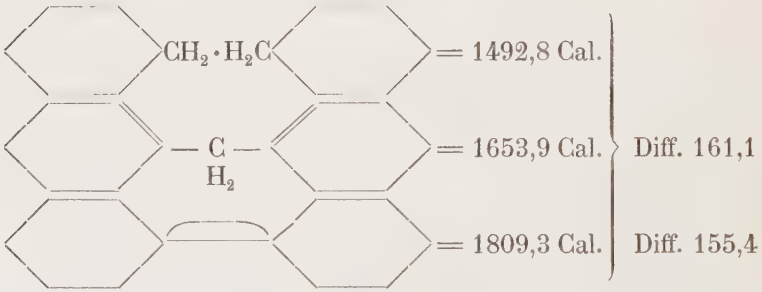
von STOHMANN[22]) bestimmten Verbrennungswärmen anderer aromatischer Verbindungen

m-Toluylsäure 928,7 kg Cal. (αβ unges. Säuren)
Benzoësäure 771,4 „ „ („ „)
157,3 kg Cal.

Phenylessigsäure 934,4 kg Cal.
Benzoësäure 771,4 „ „ } (βγ unges. Säuren)
163,0 kg Cal.

Auch hier zeigen sich wieder bei den αβ-ungesättigten Säuren niedrigere Werte als bei den βγ-Verbindungen.

Von AUWERS und ROTH[23]) wurden die Bestimmungen STOHMANNS bestätigt; sie haben ferner durch den Vergleich anderer Messungen, welche STOHMANN an dem Diphenyl, Diphenylmethan und Dibenzyl mit folgenden Beziehungen ausführte

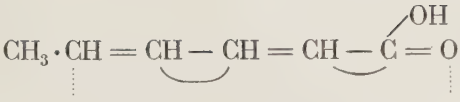


sowie durch ihre eigenen Bestimmungen der Verbrennungswärmen einiger Terpene und Styrole bestätigen können, daß Verbindungen, die ein konjugiertes System enthalten, gegenüber den isomeren Verbindungen ohne ein solches, die geringsten Verbrennungswärmen aufweisen.

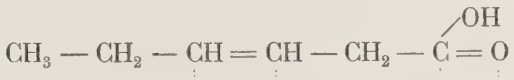
Eine Bestätigung dieser Befunde finden wir wieder bei der Betrachtung von Verbindungen mit zwei konjugierten Systemen, wozu die Sorbinsäure sehr geeignet erscheint.

---

[22]) J. f. pr. Chemie, 52, 67.
[23]) Ann. 373, 244.



Vergleichen wir damit die βγ-Hexensäure



dann sehen wir, daß diese Säure eine ungesättigtere Natur besitzt wie jene; es ist deshalb auch ihre Verbrennungswärme größer.[24]) Man kann diese Erscheinung, um im Rahmen unseres Gedankenganges zu bleiben, aber auch so auffassen, daß wir die kleinere Verbrennungswärme der Sorbinsäure gegenüber der βγ-Hexensäure auf die Anwesenheit der zwei inaktiven Doppelbindungen in jener Säure zurückführen (vgl. Tabelle II). Der Unterschied der Verbrennungswärmen ist nicht etwa auf das Verschwinden von zwei Wasserstoffatomen bei dem Übergang von βγ-Hexensäure in Sorbinsäure zurückzuführen, denn sonst müßte die Differenz der Verbrennungswärme dieser Säuren und derjenigen der βγ-Hexensäure und Capronsäure ungefähr gleich sein, sie ist aber in Wirklichkeit bedeutend größer.

Sehen wir nun zu, wie sich die Leitfähigkeiten dieser Säuren mit zwei inaktiven Doppelbindungen verhalten, ob sich dabei ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigen.

Ostwald[25]) hat schon in seiner ersten Arbeit über Affinitätsmessungen organischer Säuren auf den abnormen Wert des Dissoziationskoëffizienten der Sorbinsäure aufmerksam gemacht, dessen Ursache er nicht erkannte.

Die Dissoziationskonstante der Sorbinsäure ist kleiner wie diejenige der αβ- und βγ-Hexensäure. Wir sehen also auch hier eine Bestätigung für das positive Verhalten der „inaktiven Doppelbindung".

Man findet also durchweg, daß die Säuren, bei welchen ein konjugiertes System und dadurch bedingt eine inaktive

---

[24]) Fischer und Wrede, Sitzungsber. der Akad. zu Berlin, 1904, S. 687.

[25]) Ztschr. f. phys. Chemie, III, 274.

Doppelbindung vorhanden ist, gegenüber isomeren und analogen Verbindungen, denen solches fehlt, in bezug auf die elektrolytische Leitfähigkeit eine Sonderstellung einnehmen.

Tabelle II.

	Dissoziationskonstante K =	Verbrennungswärme ber. auf konst. Vol. pro	Differenzen	Drehungsvermögen der Menthylester $[\alpha]_D$
n-Kapronsäure .	0,00140	839,6	42,6	—64,86
αβ-Hexensäure .	0,00189	—		—68,38
βγ-Hexensäure .	0,00264	797,0	41,1	—65,11
γδ-Hexensäure .	0,00174	—		—60,93
Sorbinsäure . .	0,00173	745,9		—88,53

Betrachten wir nun das Drehvermögen der Menthylester der ungesättigten Säuren, dann haben wir einen direkten Beweis dafür, daß die „inaktive Doppelbindung" einen spezifischen Einfluß auf die Drehung der Carboxylgruppe ausübt.

Durch die Untersuchungen von Rupe[26]) und seinen Mitarbeitern ist genügend Material gegeben. Es scheint demnach der Einfluß der „inaktiven Doppelbindung" ein größerer zu sein wie derjenige der „aktiven Doppelbindung".

Der besseren Übersicht wegen habe ich die Zahlen für die Dissoziationskonstante, Verbrennungswärmen, Drehvermögen der in Frage kommenden Säuren in Tabelle II zusammengefaßt.

Von Rupe wurde festgestellt, daß die Menthylester der isomeren Penten- und Hexensäuren, bei welchen die Doppelbindung in αβ-Stellung zur Carboxylgruppe steht, ein starkes Rotationsvermögen zeigen, und daß dieses noch erhöht wird beim Eintritt einer weiteren Doppelbindung in die γδ-Stellung. Würde man zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, daß nur die „aktive Doppelbindung" allein eine

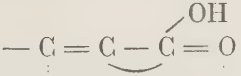
[26]) Ann. 327, 157.

Influenz auf die Carboxylgruppe ausübt, dann dürfte bei dem Eintritt der zweiten Doppelbindung in γδ-Stellung der Einfluß auf die Drehung des betreffenden Menthylesters nicht stark vermehrt werden, da doch die Doppelbindung in γδ-Stellung an und für sich nur eine sehr geringe Einwirkung ausübt; im Gegensatz zu dieser Erwartung nimmt aber das Rotationsvermögen stark zu. Man kann in der Tabelle II die erörterte Gesetzmäßigkeit leicht ersehen.

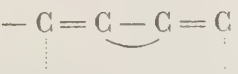
Das starke Anwachsen des $[\alpha]_D$ Wertes der Sorbinsäure und αβ-Hexensäure gegenüber der βγ- und γδ-Hexensäure kann nur durch den additionellen Einfluß der neu eingeführten „inaktiven Doppelbindung" erklärt werden.

Zusammenfassung.

Es kann auf Grund der im vorhergehenden besprochenen Tatsachen angenommen werden, daß nicht nur der „aktiven Doppelbindung" eine spezifische Wirkung eigen ist, sondern auch der „inaktiven Doppelbindung" eines konjugierten Systems



oder



Der spezifische Charakter der „inaktiven Doppelbindung" äußert sich:

1. in der Reduktion der Verbrennungswärme;
2. in dem positiven Charakter, demgemäß vermindert sie beim Eintritt in einbasische ungesättigte Carbonsäuren deren Dissoziationskoëffizienten, resp. kompensiert den negativen Einfluß der vorhandenen, sowie miteintretenden „aktiven Doppelbindungen" auf die Dissoziation der Carboxylgruppe;
3. in dem bei der Bildung konjugierter Systeme in einbasischen ungesättigten Fettsäureestern stark gesteigertem Drehvermögen.

Der Einfluß der „inaktiven Doppelbindung“ auf das optische Verhalten der ungesättigten Fettsäureester ist ein stärkerer wie derjenige der „aktiven Doppelbindung“.

II. Spezieller theoretischer Teil.

In diesem Teil werden die Versuche behandelt, durch welche bewiesen werden soll, daß das im vorigen Abschnitt beleuchtete eigentümliche Verhalten αβ-ungesättigter Verbindungen nicht unabhängig davon ist, ob der am α-Kohlenstoffatom sitzende chemisch aktive Substituent eine zur Bildung eines konjugierten Systems befähigte Atomgruppierung besitzt.

Meine Versuche erstreckten sich auf Verbindungen, welche a priori eine möglichst große Analogie mit ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren versprachen und eben nur in bezug auf die aktive chemische Gruppe eine Divergenz zeigten.

Das beste Material schienen die ungesättigten aliphatischen Sulfonsäuren und die primären Amine zu bieten.

Leider sind den bisherigen Erfahrungen nach die aliphatischen αβ-ungesättigten primären Amine nicht darstellbar, insofern an ihrer Stelle zyklische Imine erhalten werden; dagegen zeigte es sich, daß gewisse aromatische Amine für die Untersuchung der Frage dienlich sind; ich gehe darauf bei meinen späteren Ausführungen noch näher ein.

Eine Gruppe fetter Sulfosäuren, welche den oben behandelten fetten Carbonsäuren analog sind, habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt:

$CH_3 — CH_2 — CH_2 — COOH$ Buttersäure	$CH_3 — CH_2 — CH_2 — SO_3H$ Propansulfonsäure
$CH_3 — CH = CH — COOH$ Crotonsäure (2 Stereoisomeren)	$CH_3 — CH = CH — SO_3H$ Propenylsulfonsäure
$CH_2 = CH — CH_2 — COOH$ Vinylessigsäure	$CH_2 = CH — CH_2 — SO_3H$ Allylsulfonsäure.

Sind die Ausführungen über die Rolle der inaktiven Doppelbindungen richtig, so ist zu erwarten, daß in der Reihe der Sulfosäuren die αβ-ungesättigte Propenylsulfonsäure stärker ist als die βγ-ungesättigte Allylsulfonsäure; denn die Sulfogruppe kann sich nicht wie die Carboxylgruppe durch die Konjugation mit der αβ-Doppelbindung in Beziehung setzen. Ich stellte mir darum die Aufgabe, die noch nicht bekannte Propenylsulfonsäure zu suchen und die drei zusammengehörigen Sulfosäuren messend zu vergleichen.

Leitfähigkeitsmessungen an fetten Sulfonsäuren wurden bis jetzt noch nicht ausgeführt; in der Literatur sind nur Messungen aromatischer Sulfonsäuren veröffentlicht worden. Paul und Ebersbach[27]) haben Messungen an aromatischen Aminosulfonsäuren vorgenommen, wobei außer der stärkeren Dissoziation gegenüber Amino-Carbonsäuren nichts Eigenartiges festgestellt wurde. Ferner haben Bonomida Monte und A. Zoso[28]) gefunden, daß einige Sulfonsäuren des Toluols und Xylols fast nahezu vollständig dissoziert sind. Die angeführten Arbeiten bieten im wesentlichen nur eine Bestätigung für die Ostwald'schen[29]) Untersuchungen an aromatischen Sulfonsäuren. Man kann daraus für die aliphatischen Sulfonsäuren lediglich folgern, daß auch sie eine starke Dissoziation aufweisen. Deshalb war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die fetten Sulfosäuren wegen ihres von den Carbonsäuren abweichenden Verhaltens keinen wirklichen Vergleich erlauben würden. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten empfahl sich die Reindarstellung der freien fetten Sulfonsäuren wenig; ich beschränkte mich darum auf Messungen der Natriumsalze.

Zu unserem Zwecke genügen diese vollkommen, da es ja hier nur auf die relative Stärke der Dissoziation ankommt.

Aus den Tabellen A. Pfisters ist deutlich zu ersehen, daß das Äquivalentleitvermögen der Natriumsalze und die

---

[27]) Ztschr. f. phys. Chemie, XI, 608.

[28]) Gaz. chim. ital., 27, II, 467—475, Padua.

[29]) Ztschr. f. phys. Chemie, III, 170, 241, 368 (1889).

Dissoziationskoëffizienten der entsprechenden Säuren durchaus parallel verlaufen.

Bei der Durchsicht der Literatur hat sich ergeben, daß das Material schon bekannter aliphatischer einbasischer Sulfonsäuren sehr dürftig ist. Methoden zur Herstellung so reiner Säuren oder deren Salze, wie sie zu Leitfähigkeitsmessungen erforderlich sind, fehlen.

Eine allgemeine Synthese zur Herstellung gesättigter Sulfonsäuren wurde von GRÄBE[30]) gefunden und von STRECKER[31]) weiter ausgearbeitet. Sie besteht darin, daß man Jodalkyl auf neutrales Kaliumsulfit einwirken läßt; man erhält so die entsprechenden, mit Kaliumjodid zusammen kristallisierenden Kaliumsalze der betreffenden Alkylsulfonsäuren. Es ist aber nach den Angaben der genannten Autoren schwierig, die reinen Kaliumsalze der Alkylsulfonsäuren zu isolieren. Wie SPRING und WINSSINGER[32]) die als Ausgangsmaterial zu ihren Versuchen dienende Propansulfonsäure dargestellt haben, ist aus der kurzen Notiz in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft nicht zu ersehen. Sie besprechen nur die Einwirkung von Chlorierungsmittel auf Propansulfonsäure. A. VON RAD[33]) war es unmöglich, das reine allylsulfonsaure Kalium aus den nach dem STRECKER'schen Verfahren aus Allyljodid und Kaliumsulfit dargestellten Kaliumjodiddoppelsalze zu isolieren.

Ich war deshalb genötigt, nach einem Verfahren zu suchen, mit dessen Hilfe sich die STRECKER'schen Salze in reine Alkalisalze der Sulfonsäuren umwandeln lassen. Dies gelang nun sehr einfach; es zeigte sich, daß durch Behandeln der in Wasser gelösten Kaliumjodiddoppelsalze mit frisch gefälltem Silberoxyd eine Abscheidung von Jodsilber unter Bildung von freiem Alkali erfolgt. Man neutralisiert die Lösung mit Salzsäure und erhält so ein gelöstes Gemisch von Kaliumchlorid und allylsulfonsaurem Kalium. Durch Eindampfen und Extrahieren mit Alkohol ist das

---

[30]) Ann. 146, 37.
[31]) Ann. 148, 90.
[32]) B. 16, 327.
[33]) Ann. 161, 218.

sulfonsaure Salz schon nahezu chemisch rein zu erhalten; und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol läßt es sich leicht in der Reinheit, wie es die Leitfähigkeitsmessungen erfordern, gewinnen. Ebenso einfach sind die Natriumjodiddoppelsalze, welche bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Natriumsulfit gewonnen werden, in die allylsulfonsauren Natriumsalze umzuwandeln.

Auf die angegebene Weise habe ich das propansulfonsaure Natrium und das allylsulfonsaure Natrium dargestellt. Ich habe die Natriumsalze den Kaliumsalzen vorgezogen, weil sie sich in Alkohol viel leichter lösen und deshalb eine Trennung von anorganischen Salzen leichter bewirkt werden konnte.

Das acetonsulfonsaure Natrium wurde unter Anwendung der Reaktion von BENDER[34]) dargestellt, wobei ich anstatt Kaliumsulfit Natriumsulfit auf Chloraceton einwirken ließ. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol konnte das acetonsulfonsaure Natrium ganz rein erhalten werden. Zu seiner näheren Charakterisierung wurde das Phenylhydrazon hergestellt.

Die eben besprochenen alkyl- und acetylalkylsulfonsauren Salze sind verhältnismäßig leicht und in guter Ausbeute zu gewinnen.

Unter den größten Schwierigkeiten verliefen aber die Versuche, das Natriumsalz der Propenylsulfonsäure zu erhalten. Ich gebe im nachfolgenden ein Bild der Methoden, nach welchen die Herstellung dieses Salzes versucht wurde.

1. Ich nahm zuerst eine Reaktion, welche nach folgenden Gleichungen verlaufen sollte, in Angriff:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + PCl_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl + 2\,Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2Cl + HBr$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2Cl + NaOC_2H_5 = CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + NaBr + NaCl + C_2H_5 \cdot OH$$

[34]) Ztschr. f. Chemie, 1870, 162.

$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3C_2H_5 + NaOH = CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3Na + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Bildung des Propansulfochlorids aus propansulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid verlief mit sehr guter Ausbeute. Das Propansulfochlorid sollte sodann nach der von Hell[35]) für aliphatische Carbonsäuren aufgefundenen und von Volhard[36]) und Zelinsky[37]) verbesserten Methode bromiert werden. Es wurde der von Hirsch[38]) zur Bromierung von Fettsäuren vorgeschlagene Apparat benutzt. Jedoch zeigte sich wider Erwarten, daß das Brom auf keine Weise, weder bei gewöhnlichem noch erhöhtem Druck, einzuführen war. Die Beobachtung steht in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben von Spring und Winssinger[39]), denen die Darstellung von α-Chlorpropansulfonsäure, wenn auch nur schwer, gelungen war.

2. Durch Reduktion des acetonsulfonsauren Natriums sollte das propanolsulfonsaure Natrium entstehen, und aus diesem durch Wasserabspaltung, sei es durch bloßes Erhitzen oder mit Hilfe wasserabspaltender Mittel, das propenylsulfonsaure Natrium, etwa nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + H_2 + (\text{Reduktionsmittel}) = CH_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$$

$$CH_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3Na - H_2O = CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3Na.$$

Es zeigte sich aber, daß mit den verschiedensten Reduktionsmitteln der Reaktionsverlauf ein ganz anderer war; die Sulfogruppe wurde abgespalten.

3. Ich probierte, ob sich das Verfahren zur Herstellung von β-Chlorcrotonsäurechlorid und β-Chlorisocrotonsäurechlorid aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid, welches von Geuther[40]) entdeckt und von Fittig und Authen-

[35]) B. 14, 891.
[36]) Ann. 242, 141.
[37]) B. 20, 2026.
[38]) Inaug.-Diss. S. Hirsch, Basel 1900.
[39]) Spring und Winssinger, B. 16. 327.
[40]) Z. 1891, 237.

RIETH[41]) verbessert wurde, auf die Acetonsulfonsäure übertragen ließe. Der Versuch war wegen der großen Beständigkeit der Acetonsulfonsäure und ihrer Salze vielversprechend. Es würde sich dann der Reaktionsverlauf folgendermaßen gestalten:

$$CH_3 - CO - CH_2 - SO_3Na \text{ bzw. } CH_3 - C(OH) = CH - SO_3Na + 2\,PCl_5 = CH_3CCl = CHSO_2Cl + HCl + 2POCl_3 + NaCl.$$

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf acetonsulfonsaures Natrium lieferte eine allerdings schlechte Ausbeute an β-Chlorpropenylsulfochlorid. Zur besseren Ausnützung des kostspieligen acetonsulfonsauren Natriums wurde die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid anstatt Phosphorpentachlorid versucht, jedoch ohne Erfolg.

Bei der Verwendung von Chlorsulfonsäure als Chlorierungsmittel war der Reaktionsverlauf ein ganz anderer, indem sich unter weitergehender Sulfonierung eine Acetondisulfonsäure bildete. Das oben erhaltene β-Chlorpropenylsulfochlorid konnte von beigemengten chlorierten Kohlenwasserstoffen (welche wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Trichlorpropan bestanden) durch fraktionierte Destillation im Vakuum nicht völlig befreit werden. Doch gelang es, die indifferenten Körper durch Verseifung des rohen β-Chlorpropenylsulfochlorids mit Alkali als Öl abzuscheiden, während das entstandene β-chlorpropenylsulfonsaure Natrium in Lösung ging. Aber alle Versuche, das β-chlorpropenylsulfonsaure Natrium mit Hilfe von Reduktionsmitteln in das propenylsulfonsaure Natrium überzuführen, scheiterten an dem Übelstand, daß hierbei auch die Sulfogruppe immer abgespalten wurde.

4. Das Chlor scheint im Vergleich zur Sulfogruppe eine größere Haftintensität zu besitzen; es wurde deshalb probiert, das Chloratom der Chlorpropenylsulfonsäure durch Jod zu ersetzen, da diesen bekanntlich eine geringere Haftintensität zukommt wie dem Chlor. Es ist bereits bekannt, daß in

[41]) Ann. 259, 359.

anderen Fällen diese Umsetzung glatt verläuft.[42]) Doch erwies sich in der β-Chlorpropenylsulfosäure das Chlor als zu wenig reaktionsfähig, um den Austausch mit Jod zu gestatten. Ein derartiges Verhalten des Chlors hat seine Analogien; überall da, wo das Halogen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sitzt, haftet es mit größerer Intensität wie am gesättigten Kohlenstoffatom, was ja in der bekannten Reaktionsträgheit des aromatisch gebundenen Chlors gegenüber dem aliphatisch gebundenen zum scharfen Ausdruck kommt.

5. Endlich habe ich noch versucht, allylsulfonsaures Natrium durch Erhitzen mit Natronlauge in das gesuchte propenylsulfonsaure Natrium umzulagern,

$$CH_2 = CH - CH_2 - SO_3Na \rightarrow CH_3 - CH = CH - SO_3Na,$$

in der Voraussetzung, daß die bekannte FITTIG'sche Umlagerung der ungesättigten Carbonsäuren auf die ungesättigten Sulfonsäuren übertragbar sei.

Aber auch diese Hoffnung erwies sich als trügerisch, und angesichts der vielen Mißerfolge habe ich schließlich die Suche nach dem propenylsulfonsauren Natrium aufgegeben.

6. Es sollen nun im nachfolgenden noch einige Pläne skizziert werden, welche vielleicht einen glücklicheren Experimentator zum Ziele führen können.

Als erster Weg käme etwa folgender in Betracht.

Man versucht durch Einwirkung von Natriumsulfit auf das bereits bekannte, leider sehr kostspielige Propylidenchlorid[43]), das α-chlorpropansulfonsaure Natrium und aus diesem sodann durch Behandeln mit alkoholischem Natrium das propenylsulfonsaure Natrium zu erhalten, etwa nach den Gleichungen[44]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2 + Na_2SO_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot SO_3Na + NaCl$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot SO_3Na - HCl = CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3Na.$$

---

[42]) PERKIN und DUPPA, Ann. 112, 125 und 117, 351; KEKULÉ, Ann. 131, 221.

[43]) Ann. ch. (5), 14, REBOUL.

[44]) Ann. 170, 317, BUNTE.

Ferner ist vielleicht möglich, durch Erhitzen der Sulfoncrotonsäure auf ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd abzuspalten unter Bildung von Propenylsulfonsäure. Ich stütze mich in dieser Erwartung auf das Verhalten der Thioderivate der Crotonsäure.[45]) Zur Gewinnung von Sulfoncrotonsäure könnte man einerseits von Crotonsäure ausgehen und diese mit Chlorsulfonsäure[46]) erhitzen (möglicherweise eignet sich ein Chlorsulfonsäureester[47]) noch besser), andererseits wäre eine Lösung von α-jodcrotonsaurem Natrium mit Silbersulfit unter Druck zu erhitzen.

$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH + Cl \cdot SO_3H \text{ (resp. } Cl \cdot SO_2OC_2H_5 \text{ und Verseifung)} \rightarrow CH_3 \cdot CH = C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + HCl$$

$$CH_3 \cdot CH = CJ \cdot COONa + Ag_2SO_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH = C\begin{matrix}\diagup COONa \\ \diagdown SO_3Ag\end{matrix} + AgJ.$$

Als weiterer Plan wäre noch die Addition von Halogenwasserstoff an allylsulfonsaures Natrium und nachheriges Verseifen durch Natriumalkoholat anzugeben.

$$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + HBr \rightarrow CH_3CHBr \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$$
$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot SO_3Na - HBr \rightarrow CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3Na.$$

Endlich sei noch einer letzten Möglichkeit Rechnung getragen.

Aus der Umsetzung von acetonsulfonsaurem Natrium mit Phenylhydrazin läßt sich folgern, daß die Carbonylgruppe mit stark reaktionsfähigen Aminogruppen leicht unter Wasseraustritt reagiert. Es erscheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß auch Hydrazin mit acetonsulfonsaurem Natrium reagiert, und zwar unter Bildung einer Hydrazopropansulfonsäure, welche sodann mit Quecksilberoxyd in Diazopropansulfonsäure überzuführen wäre, die sich bei Gegenwart von Jodwasserstoff in β-Jodpropansulfonsäure,

---

[45]) Ann. 254, 246.
[46]) Ann. 176, 1, HEMILIAN.
[47]) J. f. pr. Chemie, 2—16, 488.

und diese weiter unter Jodwasserstoffabspaltung in propenylsulfonsaures Natrium verwandeln ließe.

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3Na + H_2N\cdot NH_2 = CH_3-\underset{\text{HN-NH}}{C}-CH_2\cdot SO_3Na + H_2O$$

$$CH_3\cdot \underset{\text{HN—NH}}{C}\cdot CH_2\cdot SO_3Na + HgO = CH_3\cdot \underset{\text{N=N}}{C}\cdot CH_2\cdot SO_3Na + Hg + H_2O$$

$$CH_3\cdot \underset{\text{N=N}}{C}\cdot CH_2\cdot SO_3Na + HJ = CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\cdot SO_3Na + N_2$$

$$CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\cdot SO_3Na - JH \rightarrow CH_3\cdot CH = CH\cdot SO_3Na.$$

Im Anschluß an die rein chemischen Ausführungen gebe ich nun ein Bild über die Tatsachen, welche sich bei der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit der dargestellten alkylsulfonsauren Natriumsalze herausgestellt haben. Dissoziationskonstanten kann man sowieso nur bei schwachen Säuren berechnen, das war also von vorneherein ausgeschlossen.

Die Äquivalentleitvermögen der Natriumsalze sind in folgender Figur graphisch aufgezeichnet:

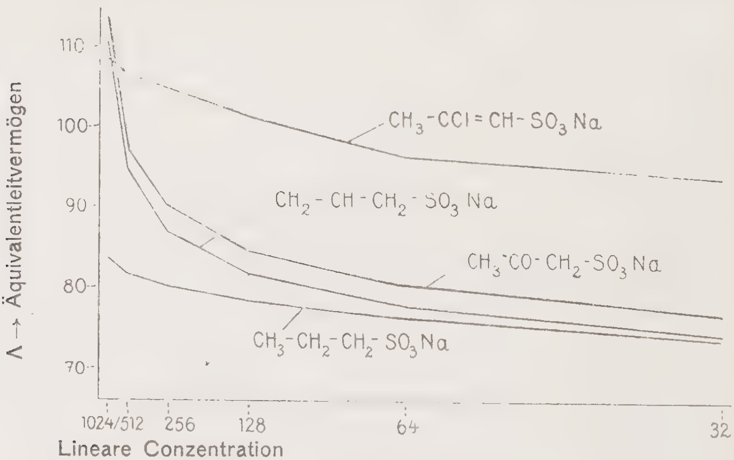


Fig. 1.

Bei der Betrachtung der Differenzen der Äquivalentleitvermögen dieser Salze von der Verdünnung $^1/_{32}$-normal

bis $^1/_{1024}$-normal ergibt sich, daß sie alle, das propansulfonsaure Natrium ausgenommen, der Ostwald'schen Regel nicht gehorchen. Ostwald[48]) hat auf Grund zahlreicher Messungen an Natriumsalzen organischer Carbonsäuren und anorganischer Säuren das Gesetz aufgestellt, daß die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit einer äquivalent normalen Lösung des neutralen Natriumsalzes einer n-basischen Säure, gemessen in reziproken Ohm, von einer Verdünnung $^1/_{32}$-normal bis zu $^1/_{1024}$-normal ca. 10 · n-Einheiten ausmacht. Man sieht indes bei der Betrachtung der von mir gemessenen Natriumsalze ein ganz abweichendes Verhalten.

Differenz der Werte für Λ von $v = 32-1024$

Propansulfosaures Natrium	10,42
β-Chlorpropenylsulfonsaures Natrium	14,54
Allylsulfonsaures Natrium	36,47
Acetonsulfonsaures Natrium	36,80.

Das propansulfonsaure Natrium gehorcht sehr gut, und das β-chlorpropenylsulfonsaure Natrium annähernd der Ostwald'schen Regel.

Für die Erklärung der ganz abnormen Werte beim allylsulfonsauren und beim acetonsulfonsauren Natrium müßte eine weitgehende hydrolytische Spaltung angenommen werden. Jedoch erscheint es paradox, daß Natriumsalze aliphatischer Sulfonsäuren eine stärkere Hydrolyse erfahren sollen, als die Natriumsalze der entsprechenden Carbonsäuren. Es ist auch sehr auffallend, daß das acetonsulfonsaure Natrium und das allylsulfonsaure Natrium trotz ihrer verschiedenen chemischen Natur ungefähr den gleichen Differenzwert haben.

Es sind bis jetzt an den Natriumsalzen einbasischer Säuren noch kaum derartige Ausnahmen konstatiert worden. Nur unter den zweibasischen Säuren sind einige bekannt, wo die Differenzwerte von der für zweibasische Säuren nach der Ostwald'schen Regel zu erwartenden Zahl 20

[48]) Ztschr. f. phys. Chemie, 1, 105 (1887) und 2, 901 (1888); Ber. 21, 35, 34; Ztschr. f. phys. Chemie, 1, 75; 1, 529; 12, 231; 6, 317; Ber. 25, 324.

beträchtlich abweichen. Es sind dies die von BREDIG[49]) gemessenen Natriumsalze der Itakonsäure mit 17,4 und Pimelinsäure mit 16, die von v. PECHMANN (Ber. 33, 3323) gemessene Dicrotonsäure mit 11,9 und die von FICHTER und MÜHLHAUSER[50]) gemessene α-Äthylidenglutarsäure mit 16,4. Zur weiteren Charakterisierung der bisher gemessenen alkylsulfonsauren Salze sei noch betont, daß durch Eintritt der Doppelbindung in die βγ-Stellung eine Zunahme des Leitvermögens gegenüber dem propansulfonsauren Salz bewirkt wird, also ähnlich wie bei den entsprechenden Fettsäuren.

Man erkennt auch deutlich, daß der Eintritt des Ketonsauerstoffatoms in die β-Stellung der Propansulfonsäure ein stärkeres Anwachsen der Leitfähigkeit resp. Dissoziation gegenüber dem Eintritt der Doppelbindung in die βγ-Stellung zur Folge hat.

Weitere Schlüsse im Vergleich mit den entsprechenden Carbonsäuren dürfen wir nicht ziehen, da die oben diskutierten Differenzwerte der sulfonsauren Natriumsalze eine zu große Abweichung von der OSTWALD'schen Regel zeigen, während doch die Natriumsalze der entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren sich durchaus normal verhalten. Es muß abgewartet werden, bis durch weitere experimentelle Erfahrung die Gesetzmäßigkeiten bei den Sulfonsäuren eingehender studiert sind.

Man sieht aus den geschilderten Schwierigkeiten, daß vielleicht auch die Messung des bis jetzt noch nicht zugänglichen propenylsulfonsauren Natriums noch keine eindeutige klare Antwort auf die Frage nach dem Einfluß der Stellung der Doppelbindung auf die Stärke der Sulfonsäuren hätte geben können.

Zum Schluß führe ich noch einige Versuche an über Amide und Arylamide der oben besprochenen Säuren. Ich hatte gehofft, aus vergleichenden Messungen an solchen Verbindungen einen Rückschluß auf die relative Stärke ihrer Säurekomponenten ziehen zu können. Ein Versuch zur Dar-

[49]) Ztschr. f. phys. Chemie, 13, 191 (1894).

[50]) B. 35, 341; Diss. B. MÜHLHAUSER, Basel 1902.

stellung des Propansulfonsäureanilids lieferte kein kristallinisches Produkt, dagegen konnte mit guter Ausbeute das wohl charakterisierte Propansulfonsäure-p-Toluid erhalten werden. Die Verbindung eignete sich aber wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht zu Leitfähigkeitsmessungen. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Propansulfosäurechlorid bequem zu gewinnende Propansulfosäureamid ist infolge seiner Löslichkeit zu Messungen brauchbar. Ich gebe die erhaltenen Werte im folgenden in graphischer Darstellung an.

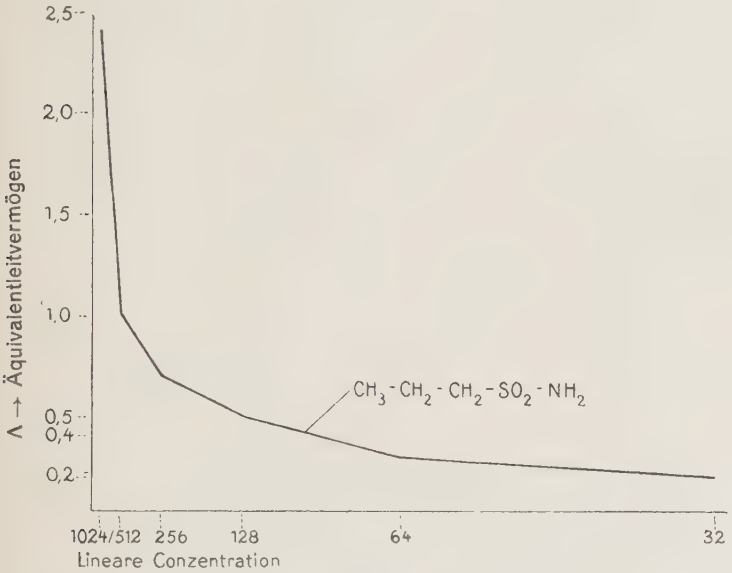


Fig. 2.

Man sieht aus der Aufzeichnung, daß die Dissoziation des Propansulfonsäureamids nur gering ist, und daß sie bei einer Verdünnung von $v = 1024$ nahezu die maximale Grenze erreicht. Die Werte der molekularen Leitfähigkeit sind nicht mehr allzuweit von dem Werte des Leitvermögens des verwendeten Wassers entfernt, worunter natürlich die Zuverlässigkeit der Messungen leidet.

Die Herstellung des Allylsulfonsäureamids scheiterte daran, daß es nicht möglich war, das als Ausgangsmaterial

notwendige Allylsulfochlorid zu bekommen. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf allylsulfonsaures Natrium entsteht eine Substanz, welche, wie aus ihrer Analyse zu schließen ist, wahrscheinlich die Konstitution eines β-Chlorpropansulfochlorids zukommt. Ein derartiges Chlorid ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, auch ist die Stammsubstanz, die β-Chlorpropansulfonsäure, noch nicht beschrieben.

Ich verlasse nun das Gebiet der Sulfonsäuren und wende mich zu den Basen.

Wie oben schon angedeutet wurde, beabsichtigte ich, aus der Leitfähigkeit von ungesättigten Basen, welche, abgesehen von der aktiven Gruppe, eine analoge Konstitution haben wie die besprochenen Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die Beziehungen resp. Einfluß der Lage der Doppelbindung zur Aminogruppe zu studieren. Man hätte also beispielsweise eine Gruppe von drei Basen auf ihre relative Stärke zu prüfen, die sich mit der Gruppe Buttersäure-Crotonsäure-Vinylessigsäure vergleichen ließe:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ Propylamin
$CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot NH_2$ Propenylamin
$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$	$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ Allylamin

dabei wäre zu erwarten, daß Propenylamin eine schwächere Base ist als Allylamin, weil sich keine Beziehung zwischen der Doppelbindung und der Aminogruppe analog der Konjugation einstellen kann.

Man kann aber nicht ganz in diesem Sinne verfahren, da die αβ-ungesättigten aliphatischen primären Amine, wegen ihrer großen Neigung zur Ringbildung, zum Vergleich ihrer Leitfähigkeitswerte mit isomeren Basen ungeeignet sind. Durch den Ringschluß wird eben der Charakter der betreffenden Base prinzipiell geändert, sie geht von einem ungesättigten primären Amin in ein tertiäres gesättigtes über.

Der Ringschluß vollzieht sich beim Vinylamin folgendermaßen:

$$CH_2 = CH \cdot NH_2 \rightarrow CH_2 \begin{cases} CH_2 \\ | \\ NH \end{cases}$$

Er ist von Howard und Marckwald[51]) festgestellt worden. Es ist deshalb zu vermuten, daß auch beim Aminopropylen ein analoger Ringschluß erfolgt.[52])

Es sei nun noch mit ein paar Worten auf die Geschichte der Leitfähigkeitsmessungen an Basen eingegangen.

Die ersten Versuche, welche an organischen Basen ausgeführt wurden, stammen von L. Bleekrode.[53]) Er untersuchte unter anderem die Leitfähigkeit von organischen mono- und polysubstituierten Ammoniaken: Mono-, Di- und Triäthylamin, Allyl-, Propyl- und Amylamin, Anilin, Äthylanilin, Diphenylamin und Naphtylamin. Das Methyl- und Äthylamin zeigten eine deutliche Elektrolyse; die meisten höheren aliphatischen Amine sind schon bedeutend schlechtere Leiter, und ihnen stehen die aromatischen Amine noch nach, während das Naphtylamin direkt als ein Nichtleiter erscheint. Bleekrode hat aber diese Versuche bloß qualitativ ausgeführt. Bestätigt wurden seine Resultate sieben Jahre später von Ad. Batolli.[54]) Im Anschluß an seine Messungen über Leitfähigkeit hat dann Ostwald[55]) etwa um dieselbe Zeit seine Untersuchungen an Säuren auch auf die organischen Basen ausgedehnt; an Hand der Werte für die 24 untersuchten (darunter 16 organische) Basen zeigt er, daß auch für sie dasselbe Verdünnungsgesetz gelte wie für die Säuren, daß jede Base entsprechend einer individuellen Affinitätskonstante wirksam und die maximale Leitfähigkeit für die verschiedenen Basen nicht gleich sei.

Im Anschluß und in Fortführung der Studien Ostwalds haben mehrere seiner Schüler die Bestimmung der

---

[51]) B. 32, 2036; B. 33, 764.

[52]) Beilstein, XI, Ergänzungsband I, S. 617.

[53]) Wied. Ann. 3, 161—196 (1878).

[54]) Atti del Acc. d. Linc. R., 1885 und 1886.

[55]) J. f. pr. Chemie (2), 33, 352 (1886).

elektrischen Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen organischer Verbindungen an zahlreichen Individuen weitergeführt. So hat WALKER[56]) die Affinitätsbestimmung von etwa 30 schwachen organischen Basen vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Salze zu erreichen gestrebt, indem er die Chlorhydrate und Sulfate von etwa 20 der aromatischen und 10 der Fettreihe zugehörigen Basen untersuchte, wobei er „die als Lösungsmittel dienende konstante Menge des Wassers als Vergleichsbase anwendet, welche die zu messenden schwachen Basen in umgekehrter Reihenfolge ihrer Stärke aus ihren Salzen „verdrängt", d. h. „hydrolytisch spaltet".

Als eine Fortsetzung der OSTWALD'schen Untersuchung über Basen ist die Arbeit von BREDIG über die Affinitätsgrößen der Basen zu nennen. BREDIG[57]) hat die Basen, welche OSTWALD[58]) gemessen und nach einer empirischen Formel berechnet hatte, nochmals untersucht und die Dissoziationskonstante nach der später von OSTWALD gegebenen Formel[59])

$$m = \frac{\Lambda v}{\Lambda \infty}$$

welche auch für die organischen Säuren Geltung besitzt, ausgerechnet.

Er fand, daß die Werte seiner Messungen zumeist eine ziemlich gute Übereinstimmung mit denen OSTWALDS zeigten. Es wurden gleichzeitig von ihm noch andere Basen gemessen und deren Eigentümlichkeiten studiert. Ich gebe hier die Äquivalent-Leitfähigkeit zweier uns interessierenden Basen wieder, die des n-Propylamins und des Allylamins:

n-Propylamin	K = 0,0470
Allylamin	K = 0,0057.

Das Verhalten dieser Basen ist ein typisches Beispiel für die Änderung der Dissoziation beim Übergang einer gesättigten Base in eine ungesättigte.

---

[56]) Ztschr. f. phys. Chemie, 4, 319.
[57]) Ztschr. f. phys. Chemie, 13, 291.
[58]) J. f. pr. Chemie, 33, 352.
[59]) Ztschr. f. phys. Chemie, 2, 36 u. 270 (1888).

Es geht daraus hervor, daß die aktive Doppelbindung die zu erwartende negativierende Einwirkung zeigt, sie schwächt beim Eintritt in eine Base deren Dissoziation.

Ich gehe nun zu meinen Versuchen mit aromatischen Basen über. Bei diesen kann es sich nur um eine relative Stellung der Doppelbildung zur Aminogruppe in einem zyklischen Gebilde handeln, aber wir wissen von den hydrierten Benzoësäuren und Phtalsäuren, daß der Einfluß der Doppelbindung auch im Ring sehr scharf hervortritt. Ich wählte darum als Material: α-Naphtylamin und β-Naphtylamin, sowie zum Vergleich damit ihre ac-Tetrahydroderivate von der Konstitution:

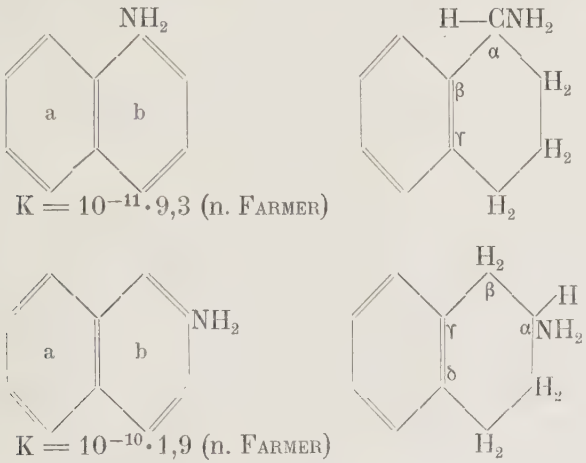


Fig. 3.

Diese Basen sind bereits bekannt, ich gehe bei den Messungen der Leitfähigkeit auf die Methoden, nach welchen sie erhalten werden, näher ein. Farmer[60]) hat die Dissoziationskonstante des α-Naphtylamins zu $K = 10^{-11} \cdot 9{,}3$ und diejenige des β-Naphtylamins zu $K = 10^{-10} \cdot 1{,}9$ festgestellt, und zwar mit Hilfe einer von ihm angegebenen Verteilungsmethode. Dieselbe gestaltet sich z. B. bei der Messung des α-Naphtylamins folgendermaßen. Man schüttelt eine wäßrige Lösung von α-Naphtylaminchlorhydrat mit

[60]) J. of Chem. Soc., 79, 863 (1901) und 85, 1713 (1904).

Benzol, dann verteilt sich das hydrolytisch abgespaltene α-Naphtylamin zwischen den Lösungsmitteln. Nun bestimmt man das Verteilungsverhältnis von α-Naphtylamin zwischen Wasser und Benzol, sodann die Konzentration des α-Naphtylamins im Benzol. Daraus ist die Konzentration des α-Naphtylamins im Wasser zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Werte läßt sich sodann auch der Hydrolysengrad des α-Naphtylaminchlorhydrats und endlich die Dissoziationskonstante des α-Naphtylamins berechnen.

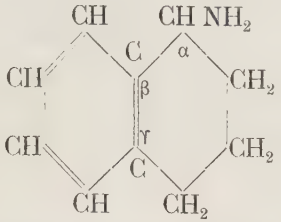
Nach Lundén scheint die Methode nicht einwandfrei. Er sagt in seiner Monographie über „Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen“[61]): „Wenn man die von Farmer ermittelten Werte mit den auf anderen Wegen gefundenen vergleicht, findet man zwar in einigen Fällen gute Übereinstimmung, in anderen aber sehr große Abweichungen. Es ist schwierig zu sagen, worauf diese Abweichungen beruhen; jedoch könnten Komplexbildungen hierbei eine Rolle spielen.“

Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, deuten die von mir gefundenen Zahlen für die Äquivalentleitfähigkeit gerade auf die umgekehrte Reihenfolge der Dissoziationskoëffizienten dieser Basen. Welches die richtigen Zahlen sind, die Farmer'schen oder die meinigen, ist schwer zu sagen, da die dir. elektr. Messung der Leitfähigkeit dieser so sehr schwachen und sehr schwerlöslichen Basen ebenfalls große Fehlerquellen besitzt. Kann man doch die Messungen des β-Naphtylamins erst bei einer Verdünnung $v = 128$ und diejenige des β-Naphtylamins erst bei $v = 512$ beginnen. Ich habe diese Werte in Fig. 4 bis $v = 1024$ aufgetragen.

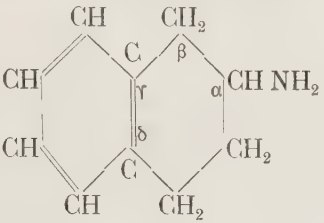
Ich wollte eben nur meine Messungen durchweg nach derselben Methode ausführen, in der Voraussetzung, daß so am ehesten vergleichbare Werte erhalten würden. An sich kommt es für meine Untersuchungen eigentlich auf die Stärke des α- und des β-Naphtylamins gar nicht an. Denn mich interessierte der Einfluß einzelner Doppelbindungen auf die Stärke der Basen, und ein Beispiel mit verschiedener relativer Stellung einer Doppelbindung liegt eben bei

[61]) Erschien im Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1908.

den beiden Tetrahydronaphtylaminen vor, von denen das α-Tetrahydronaphtylamin als βγ-ungesättigte Base,

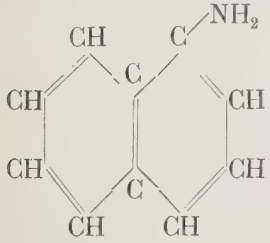


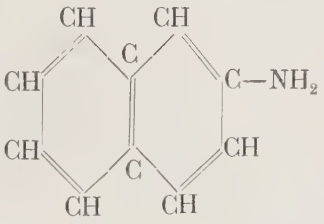
das β-Tetrahydronaphtylamin als γδ-ungesättigte Base



erscheint. Es war also vorauszusehen, daß das β-Tetrahydronaphtylamin die stärkere Base ist, und dies wird in der Tat durch meine Messungen, wie Fig. 3 zeigt, bestätigt.

Wenn man das Stärkeverhältnis der beiden Naphtylaminbasen auf Grund meiner Leitfähigkeitsmessungen als richtig annimmt, so würde sich bei der Hydrierung das Verhältnis umkehren: das ist verständlich, weil im nichthydrierten Zustand beide Basen αβ-ungesättigt (und gleichzeitig βγ-ungesättigt) sind:





Sind dagegen die Werte von Farmer die richtigen, so erscheint eine Auffassung der Stärkeverhältnisse begründet, welche beiden Kernhälften des Naphtalins einen schwächenden Einfluß zuschreibt. Im α-Naphtylamin und

im α-Tetrahydronaphtylamin steht die Aminogruppe unter dem Einfluß beider Kernhälften, während in den beiden β-Derivaten die entfernter stehende Kernhälfte eine geringere Wirkung ausübt und darum den Basencharakter weniger schwächt.

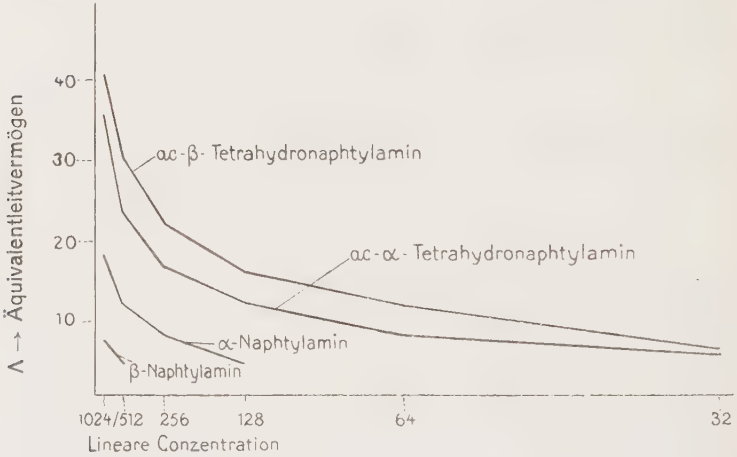


Fig. 4.

Auch bei den Basen muß ich also zum Schluß auf die Zukunft verweisen, in der Hoffnung, daß es gelingen möge, die experimentellen Schwierigkeiten der Darstellung von Isomerenreihen mit verschiedener Stellung der Doppelbindung zu überwinden und das Problem des Einflusses der Entfernung zwischen Doppelbindung und Aminogruppe an geeigneterem Versuchsmaterial zu lösen.

III. Experimenteller Teil.

I. Derivate der Propansulfonsäure.

1. Propansulfonsaures Natrium. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$.

25 g Propyljodid und eine Lösung von 50 g Natriumsulfit in 50 cm³ Wasser wurden im Autoklaven auf 115° erhitzt. Nach etwa sechsstündigem Erhitzen war alles Propyljodid verschwunden, und die Reaktion konnte als beendet

betrachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde sodann zur Trockne gedampft und mit Alkohol extrahiert, wobei ein Teil des Natriumjodids, das sich als Nebenprodukt gebildet hatte, im Verein mit dem entstandenen propansulfonsauren Natrium in Lösung ging. Nun wurde durch Eintragen von Natronlauge in die Lösung einer äquimolekularen Menge Silbernitrat fein verteiltes Silberoxyd hergestellt, gründlich mit Wasser ausgewaschen und der oben erhaltenen Lösung des propansulfonsauren Natriums zugesetzt, wodurch dieses von dem beigemengten Jodion befreit wurde. Nach der Entfernung von Silberjodid und überschüssigem Silberoxyd durch Filtration wurde die alkalische Lösung neutralisiert und zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstand ließ sich das propansulfonsaure Natrium nahezu quantitativ mittelst Alkohol ausziehen; das Produkt wurde schließlich durch mehrfaches Umkristallisieren von den beigemengten anorganischen Verunreinigungen vollständig befreit. Das propansulfonsaure Natrium kristallisiert in weißen Blättchen; zur Analyse wurde es bei 150° getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

für $C_3H_7 \cdot SO_3Na$ 0,1930 Subst. 0,309 $BaSO_4$
ber. S = 21,99 %, gef. S 21,93 %.

2. Propansulfonsäure-Chlorid. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$.

Zu 15 g propansulfonsaurem Natrium werden in einem Erlenmeyerkolben von ca. 150 ccm Inhalt, der mit Steigrohr versehen war, 20 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das Gemisch erhitzte sich unter Verflüssigung; gegen Ende der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, sodann nach dem Abkühlen auf Eis gegossen.

Das Sulfonsäurechlorid schied sich als schweres Öl ab; es wurde mit Äther aufgenommen, durch entwässertes Natriumsulfat getrocknet und nach der Entfernung des Äthers im Vakuum fraktioniert. Es geht unter einem Druck von 20 mm bei 84° ohne Zersetzung als wasserhelles Öl über. Sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt etwa bei 185°, doch erleidet es bei dieser Temperatur eine geringe Zersetzung. Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Analyse wurde ein zweimal destilliertes Präparat verwendet; sie ergab:

I. 0,1985 g gaben 0,1991 g AgCl
II. 0,2114 „ „ 0,2117 „ AgCl
III. 0,1887 „ „ 0,3100 „ $BaSO_4$

		gefunden:	I	II	III
$C_3H_7SO_2Cl$	ber. Cl 24,81		24,81	24,76	—
	S 22,49		—	—	22,55.

3. Propansulfonsäure-Amid. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2NH_2$.

5 g Propansulfonsäurechlorid wurden in Äther gelöst und mit gut getrocknetem Ammoniakgas so lange behandelt, bis alles Chlorid verschwunden war.

Von entstehendem Ammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Ätherextrakt eingedampft, wobei das Propansulfonamid zurückblieb und durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt wurde.

Es kristallisiert in langgestreckten und gekreuzten Prismen. Seine Löslichkeit in Wasser ist ziemlich beträchtlich, und es läßt sich auch aus konzentrierter wässeriger Lösung bequem kristallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 54°.

Zur Analyse wurde das Propansulfonsäureamid im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Analyse ergab:

I. 0,2182 g Substanz gaben 0,4065 g $BaSO_4$
II. 0,2354 „ „ 22,63 cm^3 N_2 bei 19° und 758 mm

		gefunden:	I	II
$C_3H_7SO_2NH_2$	ber. N 11,40		—	11,20
	S 26,04		26,17	—

4. Propansulfonsäure-p-Toluid.
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2NH \cdot C_6H_4CH_3$.

14,2 g Propansulfonsäurechlorid wurde in 40 g p-Toluidin, welches bis zum Schmelzen erhitzt war, eingetropft. Die Reaktion wurde so geleitet, daß keine allzu große Temperaturerhöhung eintrat. Nachdem die Reaktion nahezu be-

endigt war, wurde noch auf dem Wasserbad bis zum vollständigen Verschwinden des Sulfochlorids erhitzt. Man kühlt ab, zerreibt die erstarrte Masse im Mörser und suspendiert das erhaltene Pulver in Wasser. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure kann man das überschüssige p-Toluidin als Chlorhydrat entfernen. Zurück bleibt als unlösliches Pulver das Propansulfonsäure-p-Toluid, welches, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Prismen vom Schmelzpunkt 250° bildet. Er wurde im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz gebracht.

I. 0,2157 g Substanz gaben 11,73 cm^3 N_2 bei 17° und 763 mm
II. 0,1982 „ „ „ 0,2185 g $BaSO_4$

			gefunden:	I	II
$C_3H_7SO_2NHC_7H_7$	berechnet	N	6,58	6,42	—
		S	15,03	—	15,14.

II. Derivate der Allylsulfonsäure.

1. Allylsulfonsaures Natrium. $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$.

16 g Allyljodid wurden in einer Lösung der äquivalenten Menge Natriumsulfit und 100 g Wasser suspendiert und während sechs Stunden im Autoklaven erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch eingedampft und mit Äthylalkohol das gebildete allylsulfonsaure Natrium, das noch durch Natriumjodid verunreinigt war, aus dem Rückstand extrahiert. Auf analoge Weise, wie dies bei dem propansulfonsauren Natrium bereits beschrieben wurde, habe ich das allylsulfonsaure Natrium vom beigemengten Jodid befreit.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol konnte schließlich ein analysenreines Produkt erhalten werden. Das allylsulfonsaure Natrium kristallisiert in weißen Nadeln. Zur Analyse wurde es auf ca. 150° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

0,1921 g Substanz gaben 0,3105 g $BaSO_4$
$C_3H_5 \cdot SO_3Na$ ber. S 22,25, gef. S 22,23.

Daß diese Substanz eine Doppelbindung enthält, läßt sich durch die prompte Entfärbung von Permanganat in alkalischer Lösung nach Bayer leicht feststellen.

2. Versuche zur Darstellung des Allylsulfonsäure-Chlorids.

14,4 g allylsulfonsaures Natrium werden mit 20 g Phosphorpentachlorid unter Kühlung behandelt, sodann auf Eis gegossen und das sich ausscheidende Öl mit Äther ausgezogen. Wider Erwarten erhielt ich aber nicht das Allylsulfonsäure-Chlorid, sondern, wie aus der Analyse hervorgeht, das Chlorid einer Chlorpropansulfonsäure, bei welcher sehr wahrscheinlich das Chlor in β-Stellung sich befindet. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurde ein wasserhelles Öl mit einem Siedepunkt von 95° bei 12 mm Druck erhalten. Es besitzt einen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch, und ist gegen kaltes Wasser in der Kälte sehr beständig.

I. 0,2120 g Substanz gaben 0,2809 g $BaSO_4$
II. 0,2259 „ „ „ 0,3029 „ „
III. 0,2120 „ „ „ 0,1710 „ AgCl

		gefunden:	I	II	III
$C_3H_6Cl \cdot SO_2Cl$	ber. S 18,11		18,24	18,41	—
	Cl 40,05		—	—	39,89.

Ein β-Chlorpropansulfonsäure-Chlorid ist bis jetzt noch nicht bekannt, auch ist die ihm zugrunde liegende Säure noch nicht beschrieben.

III. Derivate der Acetonsulfonsäure.

1. Acetonsulfonsaures Natrium. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$.

10 g Monochloraceton wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Bender[62]) mit 35 g Natriumsulfit, gelöst in 50 ccm Wasser, gemischt und unter zeitweisem Schütteln bei etwa 50° am Rückflußkühler eine halbe Stunde erwärmt.

Die Reaktion geht sehr glatt vonstatten. Das Reaktionsgemisch wird sodann mit ca. 60prozentigem Alkohol extrahiert, wobei das acetonsulfonsaure Natrium in Lösung geht; es kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in weißen Nadeln. Zur Analyse wurde es bei 150° getrocknet.

[62]) Ztschr. f. Chemie, 1870, 162.

I. 0,1695 g Substanz gaben 0,2483 g $BaSO_4$
II. 0,1484 „ „ „ 0,2175 „ „

		gefunden:	I	II
$C_3H_5O \cdot SO_3Na$	ber. S 20,02		20,11	20,12.

2. Natriumsalz des Acetonsulfonsäure-Phenylhydrazons.

$$CH_3 - C - CH_2SO_3Na$$
$$\parallel$$
$$N - NH\,C_6H_5$$

16 g acetonsulfonsaures Natrium werden in 50 ccm 60prozentigem Alkohol gelöst und mit 28 g Phenylhydrazin versetzt und erwärmt. Nach kurzer Zeit geht die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und Aufsieden des Alkohols vor sich, wobei gleichzeitig das in Alkohol schwer lösliche Produkt in kristallisierten Blättchen abgeschieden wird. Es wird abfiltriert und durch wiederholtes Umkristallisieren aus 60prozentigem Alkohol, in welchem es nur in der Wärme etwas löslich ist, gereinigt.

Das so erhaltene Natriumsalz des Acetonsulfonsäurephenylhydrazons wurde zur Analyse im Vakuumexsikkator getrocknet. Es sintert oberhalb 200° zusammen ohne zu schmelzen.

I. 0,1707 g Substanz gaben 0,1592 g $BaSO_4$
II. 0,2100 „ „ „ 19,48 cm^3 N_2 bei 16° und 761 mm
III. 0,2501 „ „ „ 0,06955 g Na_2SO_4

		gefunden:	I	II	III
$CH_3 \cdot C \cdot CH_2SO_3Na$	ber. S 12,78%		12,80	—	—
$\parallel$	N 11,22%		—	10,97	—
$N \cdot NH \cdot C_6H_5$.	Na 9,21%		—	—	9,01

IV. Versuche zur Darstellung des propenylsulfonsauren Natriums.

$CH_3 \cdot CH = CH \cdot SO_3Na$.

1. Versuche zur Bromierung des Propansulfonsäure-Chlorids.

a) Mit Zusatz von amorphem Phosphor bei gewöhnlichem Druck.

6 g Propansulfonsäurechlorid wurden mit 6,5 g Brom und 0,8 g rotem Phosphor offen im Kolben des Hirsch-

schen[63]) Apparates bei 100° drei Tage lang erhitzt. Es war hierbei keinerlei Bildung von Bromwasserstoff zu beobachten, mithin war auch keine Reaktion eingetreten; und am Schluß wurde die ganze Sulfonsäurechloridmenge von obigem Siedepunkt wieder zurückerhalten.

b) Ohne Zusatz von Phosphor bei erhöhtem Druck.

6 g Propansulfonsäurechlorid wurden mit 6,5 g Brom im geschlossenen Rohr fünf Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck zu konstatieren. Das Rohr wurde wieder geschlossen und weitere vier Stunden auf 150° erhitzt, dabei trat aber Verkohlung ein. Es war also weder auf diese, noch auf jene Weise eine Substitution des Broms möglich.

2. Reduktionsversuche mit acetonsulfonsaurem Natrium.

Je 5 g acetonsulfonsaures Natrium wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 54 g 4prozentigem Natriumamalgam in drei Portionen im FICHTER'schen[64]) Reduktionsgefäß versetzt.

Die Reduktion ging sofort unter Wärmeentwicklung vor sich; es mußte gekühlt werden. Nach etwa zwölfstündigem Stehen bei 18° war das Amalgam vollständig zersetzt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Nach dem Eindampfen des Extraktes verblieb aber kein Rückstand.

Der Versuch wurde in kohlensaurer, salzsaurer und essigsaurer Lösung wiederholt, ohne ein besseres Resultat zu geben. Das infolge der Abspaltung der Sulfogruppe entstandene Natriumsulfit ließ sich qualitativ leicht nachweisen; diese Menge mittelst Jod oder mittelst Kaliumpermanganat titrimetrisch zu ermitteln, war nicht angängig, da die gleich-

[63]) Inaug.-Diss. S. HIRSCH, Basel 1900.

[64]) FICHTER, „Über eine allgemeine Synthese der γδ- ungesättigten Säuren", Basel 1896, S. 19.

zeitig vorhandenen organischen Stoffe, Aceton, Isopropylalkohol usw., störend einwirkten.

3. Darstellung des β-Chlorpropenylsulfochlorids.

15 g acetonsulfonsaures Natrium wurde mit 50 g Phosphorpentachlorid gemischt; nach ca. fünf Minuten trat die Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, und nun wurde so gut abgekühlt, daß die Temperatur etwa 25° nicht überstieg. Nach Beendigung der reichlichen Salzsäuregasbildung wurde das Reaktionsgemisch langsam im Wasserbad eine halbe Stunde lang auf ca. 60° bis zur vollständigen Zersetzung des Phosphorpentachlorids erwärmt, hierauf abgekühlt und endlich auf Eis gegossen. Dabei schied sich das gebildete Sulfochlorid, vermengt mit etwas Phosphoroxychlorid, als Öl ab. Durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser, gegen welches das Sulfochlorid relativ beständig ist, konnte das Phosphoroxychlorid entfernt werden.

Trotz der mannigfaltigsten Variation der Versuchsbedingungen war die Ausbeute an Sulfochlorid nicht über 45% zu bringen.

Die schlechte Ausbeute ist auf die gleichzeitige Entstehung von gechlorten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, die hauptsächlich aus Trichlorpropan bestehen.

Zur Analyse wurde das rohe Sulfochlorid im Vakuum destilliert und die bei 113° unter einem Druck von 10 mm übergehende Fraktion verwendet.

I. 0,2570 g Substanz gaben 0,2245 g $BaSO_4$
II. 0,2350 g „ „ 0,4905 g AgCl

gefunden:	I	II
S	11,99	—
Cl	—	51,60.

Man sieht, daß das Überwiegen von Chlor gegenüber Schwefel die Gegenwart eines gechlorten Kohlenwasserstoffs verrät.

Offenbar wird das acetonsulfonsaure Natrium bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Abspaltung der Sulfogruppe teilweise zersetzt; der Beweis dafür liegt

in der Beobachtung des Auftretens von Schwefeldioxyd während der Reaktion, das, mit dem entweichenden Salzsäuregas in Wasser aufgefangen, mit Permanganat nachgewiesen werden konnte.

Die folgende Tabelle enthält die für die verschiedenen denkbaren Sulfochloride berechneten Werte von Schwefel und Chlor.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 - SO_2Cl$	enthält	S = 20,47%;	Cl 22,66%
$CH_3 \cdot CCl = CH - SO_2Cl$	„	S = 18,32%;	Cl 40,52%
$CH_3 \cdot CCl_2 - CH_2 - SO_2Cl$	„	S = 15,16%;	Cl 50,29%
$CH_3 \cdot CHCl - CH_2 - SO_2Cl$	„	S = 18,11%;	Cl 40,05%
$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	„	S — — —;	Cl 72,16%.

Vergleicht man nun die gefundenen Werte mit diesen theoretischen, so läßt sich die analysierte anscheinend konstant siedende Substanz deuten als eine Mischung von 65,8% Chlorpropenylsulfochlorid und 34,5% Trichlorpropan, welche 11,98% S und 51,39% Cl verlangen würde.

Nun wurde das im obigen Versuch angewandte Phosphorpentachlorid durch die äquivalente Menge Phosphoroxychlorid ersetzt. Aber auch damit konnte ebensowenig eine Einwirkung auf acetonsulfonsaures Natrium erzielt werden wie mit Phosphortrichlorid. Im nachfolgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die ebenfalls versuchte Chlorsulfonsäure nicht etwa unter Bildung eines Acetonsulfonsäurechlorids einwirkt, sondern daß Acetondisulfonsäure entsteht.

4. Acetondisulfonsaures Kalium $\cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH(SO_3K)_2$.

Äquimolekulare Mengen acetonsulfonsaures Natrium und Chlorsulfonsäure werden gemischt. Fast sofort beginnt lebhafte Salzsäuregasentwicklung. Nachdem diese nach ungefähr einer Stunde beendet ist, wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und eingedampft.

Durch Extraktion des Salzgemisches kann das viel leichter in Wasser lösliche Kaliumsulfat und Natriumsulfit von dem schwer löslichen acetondisulfonsauren Kalium ent-

fernt werden. Das zurückbleibende acetondisulfonsaure Kalium wird aus Wasser, in dem es sich in der Wärme etwas leichter löst wie in der Kälte, umkristallisiert. Es kristallisiert in wasserfreien, farblosen, schönen Prismen.

Das bei 150° getrocknete Salz ergab folgende Analysenzahlen:

I. 0,2171 g Substanz gaben 0,0971 g CO_2 und 0,0320 g H_2O
II. 0,1843 g „ „ 0,2936 g $BaSO_4$
III. 0,1985 g „ „ 0,1172 g K_2SO_4

	gefunden:	I	II	III
$C_3H_4(SO_3K)_2$ ber.	C = 12,23	12,20	—	—
	H = 1,37	1,65	—	—
	S = 21,77	—	21,87	—
	K = 26,59	—	—	26,51
	O = 38,04	—	—	38,04
	100,00.			

5. β-Chlorpropenylsulfonsaures Natrium.

16 g rohes β-Chlorpropenylsulfochlorid werden in 100 g Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 24 g Natriumkarbonat in 50 ccm versetzt, nach ca. einer Stunde ist die Verseifung des Sulfochlorids beendet. Hierbei bleibt ein Teil des Öles ungelöst (wahrscheinlich Trichlorpropan), man entfernt es durch Extraktion mit Äther. Sodann wird filtriert, eingedampft und aus dem Rückstand das entstandene β-chlorpropenylsulfonsaure Natrium mit Alkohol extrahiert. Es kristallisiert in weißen Blättchen.

Zur Reinigung wurde es fünfmal fraktionsweise aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkristallisiert. Ich gebe in nachfolgendem den Chlorgehalt der einzelnen Fraktionen an:

Fraktion I. 0,2134 g Substanz gaben 0,1416 g AgCl
II. 0,1823 g „ „ 0,1293 g „
III. 0,1915 g „ „ 0,1331 g „
IV. 0,2157 g „ „ 0,1496 g „
V. 0,1625 g „ „ 0,1126 g „
VI. 0,1962 g „ „ 0,1365 g „
0,1962 g „ „ 0,2318 $BaSO_4$.

$C_3H_4Cl\ SO_3Na + 1\frac{1}{2}\ H_2O$

		gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Ber. Cl	17,24	16,41	17,54	17,18	17,15	17,13	17,20
S	15,59	—	—	—	—	—	16,22.

Man sieht ganz deutlich, wie das etwas leichter lösliche chlorreichere Produkt bei der Fraktionierung sich allmählich von dem β-chlorpropenylsulfonsauren Natrium trennt. Der Chlorgehalt der VI. Fraktion ist mit dem theoretischen Wert identisch. Auch der Schwefelgehalt dieser Fraktion kommt dem theoretischen Werte sehr nahe. Der Chlor- und Schwefelgehalt der Fraktion VI. stimmt ziemlich genau auf die Formel

$$CH_3 - C \cdot Cl = CH \cdot SO_3Na + 1\tfrac{1}{2}\, H_2O.$$

Die Bayer'sche Permanganatprobe fiel positiv aus, es ist also eine Doppelbindung vorhanden.

6. Versuche zur Umwandlung von β-chlorpropenylsulfonsaurem Natrium in propenylsulfonsaures Natrium durch Reduktion.

Es kamen hierbei folgende Reduktionsmittel zur Verwendung:

I. Natriumamalgam als alkalisches Reduktionsmittel,
II. Aluminiumamalgam als neutrales Reduktionsmittel,
III. Zink- und Salzsäure als saures Reduktionsmittel.

I. Natriumamalgam.

16,5 g β-chlorpropenylsulfonsaures Natrium wurden in 150 g Wasser gelöst und mit 150 g vierprozentigem Natriumamalgam allmählich versetzt. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 15° stieg.

Nach Beendigung der Reaktion wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Mit Methylalkohol konnte sodann ein organisches Salz in einer Ausbeute von etwa 1 g extrahiert werden, welches aber, wie die Analyse zeigt, noch organisch gebundenes Chlor enthält. Weder durch nochmalige Reduktion noch durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol konnte ein chlorfreies Produkt erhalten werden.

Die Analyse ergab nach einmaliger Reduktion und wiederholter Kristallisation:

I. 0,2465 g Substanz gaben 0,3670 g $BaSO_4$
II. 0,1805 g „ „ 0,0485 g AgCl

		I.	II.
gefunden:	S	20,44	—
	Cl	—	6,64

nach zweimaliger Reduktion und wiederholtem Umkristallisieren:

I. 0,1894 g Substanz gaben 0,2883 $BaSO_4$
II. 0,1721 g „ „ 0,0291 AgCl

		I.	II.
gefunden:	S	20,90	—
	Cl	—	4,18.

Bei Reduktion mit Aluminiumamalgam sowie Zink- und Salzsäure war auch kein besseres Resultat zu erzielen; die Hauptreaktion bestand stets in der Abspaltung der Sulfogruppe, und was an sulfosaurem Salz noch vorgefunden wurde, war nicht frei von Chlor.

7. Versuch zum Austausch von Chlor durch Jod im β-chlorpropenylsulfonsauren Kalium mittelst Kaliumjodid.

5 g β-chlorpropenylsulfonsaures Kalium wurden mit 5 g Jodkalium, gelöst in 50 ccm Wasser, in neutraler Lösung zwei Tage lang gekocht. Nun wurde das Reaktionsgemisch zur Trockne gedampft, mit Äthylalkohol extrahiert und wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert, um vom beigemengten Kaliumjodid und eventuell entstandenem Kaliumchlorid zu trennen.

Sodann wurde ein Teil des von Jodiden und Chloriden befreiten Salzes mit konzentrierter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat unter Druck im Rohr erhitzt; es entstand ein Niederschlag, welcher auch bei größerer Verdünnung unlöslich war, jedoch bei Zusatz eines Ammoniaküberschusses sich fast momentan löste. Demnach lag Silber-

chlorid und nicht Silberjodid vor, und der Austausch der Halogene hatte sich nicht vollzogen.

Eine andere Probe des obigen Salzes wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen, sodann aufgelöst, angesäuert und mit Chlorwasser versetzt. Durch Schwefelkohlenstoff konnte kein Jod ausgeschüttelt werden.

8. Versuch zur Darstellung von propenylsulfonsaurem Natrium durch Umlagerung von allylsulfonsaurem Natrium mittelst Natronlauge.

14,4 g allylsulfonsaures Natrium werden mit dem Zehnfachen der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in 10prozentiger wässeriger Lösung 24 Stunden im Kupferkolben am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Aus dem Rückstand konnte ein Natriumsalz extrahiert werden, welches in bezug auf Löslichkeit in Methyl-, Äthylalkohol und Wasser sowie in seinen Kristallformen vollständig mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmte. Eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Messung des Äquivalent-Leitvermögens der Derivate aliphatischer Sulfonsäuren.

Die Messungen wurden nach den Vorschriften KOHLRAUSCHS[65]) und den Angaben PFISTERS ausgeführt.

Es wurde ein Meßgefäß nach KOHLRAUSCH für die besser leitenden Substanzen und ein solches nach ARRHENIUS für die schlechter leitenden verwendet.

Das in einem Zinnapparat sorgfältig dargestellte Leitfähigkeitswasser hatte eine Leitfähigkeit von $10^{-6} \cdot 0{,}13$ reziproken Ohm bei einer Temperatur von 25°. Zur Erzielung einer konstanten Meßtemperatur wurde ein Thermostat benützt; als Meßapparat die mit Telephon verbundene KOHLRAUSCH'sche Walzenbrücke, die nach dem Prinzip der WHEATSTONE'schen Brücke aufgebaut ist.

In den folgenden Tabellen bezeichnet v das Volum in

---

[65]) Vgl. KOHLRAUSCH und HOLBORN: „Leitvermögen der Elektrolyte".

Liter, in welchem ein Grammäquivalent des untersuchten Stoffes gelöst war:

Λ bedeutet das Äquivalentleitvermögen.

Propansulfonsaures Natrium.

bei 25° C = 2,81

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	73,55	76,28	78,32	80,37	81,91	83,97

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 10{,}42.$

Allylsulfonsaures Natrium.

bei 25° C = 2,81

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	74,13	77,82	81,53	86,78	94,71	110,60

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 36{,}47.$

Chlorpropenylsulfonsaures Natrium.

bei 25° C = 2,81

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	93,96	96,42	101,30	104,70	106,50	108,50

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 14{,}54.$

Acetonsulfonsaures Natrium.

bei 25° C = 2,81

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	76,90	80,44	84,72	90,10	97,27	113,70

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 36{,}80.$

Propansulfonsäure-Amid.

bei 25° C = 2,81

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	0,28	0,32	0,50	0,69	1,28	2,45.

Darstellung und Messung der Naphtylamine und Tetrahydronaphtylamine.

Das α- und β-Naphtylamin wurde aus käuflichen Präparaten durch Umkristallisieren so lange gereinigt, bis sie vollkommen farblos waren und folgende Schmelzpunkte zeigten:

α-Naphtylamin Sm 50°
β-Naphtylamin Sm 112°.

Das ac-α-Tetrahydronaphtylamin wurde nach den Angaben von Bamberger und Baumann[66]) wie folgt hergestellt:

1,5 Dinitronaphtalin wurden zu 1,5 Diaminonaphtalin reduziert und dieses Naphtylendiamin zum ac-1,5-Tetrahydronaphtylendiamin reduziert. Durch partielles Diazotieren und Reduktion der erhaltenen Monodiazoverbindung wurde das ac-Tetrahydronaphtylaminhydrazin gewonnen, dessen Hydrazingruppe leicht mit Kupfersulfat wegoxydiert wird, unter Bildung des gesuchten ac-α-Tetrahydronaphtylamins vom Siedepunkt 246,5°. Die Herstellung des ac-β-Tetrahydronaphtylamins ist bedeutend einfacher und gestaltet sich nach dem Verfahren von Bamberger und Müller[67]) etwa folgendermaßen: β-Naphtylamin wird mit Natrium in amylalkoholischer Lösung partiell hydriert unter Bildung von ac-β-Tetrahydronaphtylamin, welches unter einem Druck von 710 mm bei 249,5° siedet.

Die Messung dieser Amine wurde, ganz analog wie für die Carbonsäuren beschrieben, ausgeführt.

Die unhydrierten Naphtylamine sind gegen Luft ziemlich indifferente Substanzen, und infolgedessen sehr einfach bei den Messungen zu behandeln, bei den hydrierten Basen aber, die rasch Kohlendioxyd aus der Luft anziehen, mußte Sorge getragen werden, daß die Messungen möglichst rasch nach der Wägung der Substanzen ausgeführt wurden.

Ein Versuch, das Leitvermögen des Chlorhydrates von β-ac-Tetrahydronaphtylamin zu bestimmen, scheiterte an der unerwartet großen hydrolytischen Spaltung des Salzes.

I. α-Naphtylamin.

bei 25° C = 0,4852

v =	128	256	512	1024
Λ =	4,99	8,44	12,28	18,43

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{128} = 13{,}44.$

II. β-Naphtylamin.

bei 25° C = 0,4852

v =	512	1024
Λ =	4,81	7,57

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{512} = 2{,}76.$

66) B. 22, 964. — 67) B. 21, 1115.

III. ac-α-Tetrahydronaphtylamin.

bei 25° C = 2,55

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	5,69	8,19	12,16	16,89	23,55	35,84

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 30{,}15.$

IV. ac-β-Tetrahydronaphtylamin.

bei 25° C = 2,55

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	6,43	11,77	16,25	22,27	30,20	40,96

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 34{,}53.$

V. Chlorhydrat des ac-β-Tetrahydronaphtylamin.

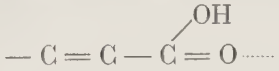
bei 25° C = 0,4852

v =	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
Λ =	30,8	44,2	59,1	76,2	83,1	94,6	103,2	105,6.

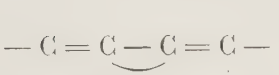
Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. In Verbindungen, welche ein konjugiertes System



oder



enthalten, ist nicht nur der „aktiven Doppelbindung", sondern auch der „inaktiven Doppelbindung" eine spezifische Wirkung eigen.

Der spezifische Charakter der „inaktiven Doppelbindung" äußert sich:

a) in der Reduktion der Verbrennungswärme;

b) in dem positiven Charakter, demgemäß vermindert sie beim Eintritt in einbasische ungesättigte Carbonsäuren deren Dissoziationskoëffizienten resp. kompensiert den negativen Einfluß der vorhandenen sowie miteintretenden „aktiven Doppelbindung" auf die Dissoziation der Carboxylgruppe;

c) in dem bei der Bildung konjugierter Systeme in einbasischen ungesättigten Fettsäureestern stark gesteigerten Drehvermögen.

Der Einfluß der „inaktiven Doppelbindung" auf das optische Verhalten der ungesättigten Fettsäureester ist ein stärkerer wie derjenige der „aktiven Doppelbindung".

2. Die Leitfähigkeit der untersuchten Natriumsalze aliphatischer Sulfonsäuren zeigen alle, mit Ausnahme des propansulfonsauren Natriums, eine von der OSTWALD'schen empirischen Regel abweichendes Verhalten in bezug auf die absolute Größe des Leitvermögens bei den Verdünnungen 32 und 1024 Liter.

Differenz der Werte für Λ von $v = 32 - 1024$	
Propansulfonsaures Natrium	10,42
β-Chlorpropenylsulfonsaures Natrium	14,54
Allylsulfonsaures Natrium	36,47
Acetonsulfonsaures Natrium	36,80.

Bemerkenswert ist, daß das acetonsulfonsaure Natrium und das allylsulfonsaure Natrium trotz ihrer verschiedenen chemischen Natur ungefähr den gleichen Differenzwert haben.

Zur Erklärung der abnormen Werte dieser beiden Natriumsalze kann möglicherweise eine weitgehende hydrolytische Spaltung verantwortlich gemacht werden.

3. Die Dissoziation des Propansulfonsäureamids ist nur gering, sie erreicht bei einer Verdünnung von $v = 1024$ nahezu die maximale Grenze.

4. Die Werte des Leitvermögens der untersuchten Amine lassen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

α-Naphtylamin ist stärker als β-Naphtylamin. ac-α-Tetrahydronaphtylamin ist stärker als ac-β-Tetrahydronaphtylamin dissoziiert.

Wenn man das Stärkeverhältnis der beiden Naphthylaminbasen auf Grund meiner Leitfähigkeitsmessungen als richtig annimmt, so würde sich bei der Hydrierung das Verhältnis umkehren; das ist verständlich, weil im nichthydrierten Zustand beide Basen αβ-ungesättigt (und gleichzeitig βγ-ungesättigt) sind.

Sind dagegen die Werte von FARMER die richtigen, so erscheint eine Auffassung der Stärkeverhältnisse begründet, welche beiden Kernhälften des Naphtalins einen schwächenden Einfluß zuschreibt. Im α-Naphtylamin und im α-Tetrahydronaphtylamin steht die Aminogruppe unter Einfluß beider Kernhälften, während in den beiden β-Derivaten die entfernter stehende Kernhälfte eine geringere Wirkung ausübt und darum den Basencharakter weniger schwächt.

II.

5. Für die Reindarstellung der alkylsulfonsauren Natriumsalze aus den Natriumjodiddoppelsalzen (STRECKER-sche Salze) hat sich das frisch gefällte Silberoxyd als sehr zweckmäßig erwiesen. Mit diesem konnte die geringste Menge Jodion aus der Lösung der Doppelsalze als Silberjodid abgeschieden werden. Es wurde auf diese Weise das propansulfonsaure und allylsulfonsaure Natrium hergestellt.

6. Das Propansulfonsäurechlorid wurde durch Behandeln von propansulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid als wasserhelles Öl erhalten.

Sdp. bei 20 mm 84°, bei gewöhnlichem Druck 185°.

7. Das Propansulfonsäureamid entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Propansulfonsäurechlorid.

Es kristallisiert in weißen, gekreuzten und langgestreckten Prismen vom Smp. 54°.

8. Das Propansulfonsäure-p-Toluid bildet sich beim Eintragen von Propansulfochlorid in geschmolzenes p-Toluidin.

Weiße Prismen vom Smp. 250°.

9. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf allylsulfonsaures Natrium wird nicht Allylsulfonsäurechlorid, sondern wahrscheinlich β-Chlorpropansulfonsäurechlorid als wasserhelles Öl vom Sdp. 95° bei 12 mm Druck erhalten.

10. Das acetonsulfonsaure Natrium wurde in Anlehnung an die Vorschrift von BENDER aus Monochloraceton und Natriumsulfit als weiße Nadeln erhalten.

11. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf acetonsulfonsaures Natrium entsteht das Natriumsalz des Aceton-

sulfonsäure-Phenylhydrazons, welches oberhalb 200° zusammensintert ohne zu schmelzen.

12. β-Chlorpropenylsulfonsäurechlorid bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf acetonsulfonsaures Natrium als wasserhelles Öl vom Sdp. 113° bei 10 mm Druck.

13. Chlorsulfonsäure wirkt auf acetonsulfonsaures Kalium nicht ein unter Bildung von Acetonsulfonsäurechlorid, sondern es entsteht Acetondisulfonsäure, deren Kaliumsalz hergestellt wurde. Es kristallisiert in wasserfreien farblosen Prismen.

14. Durch Verseifung von β-Chlorpropenylsulfochlorid mit Natriumcarbonat wurde β-chlorpropenylsulfonsaures Natrium erhalten. Es kristallisiert mit 1½ Mol. Kristallwasser in weißen Blättchen.

Vita.

Ich, Heinrich Adolph Bart, bin am 4. März 1886 in Bad Dürkheim geboren als Sohn des Bürgermeisters Rud. Bart und dessen Ehefrau Babette geb. Wisser.

Zunächst besuchte ich die Volksschule und Realschule zu Bad Dürkheim und alsdann die Realschule in Karlsruhe, die ich im Juli 1903 absolvierte. Ich sollte nun Kaufmann werden und machte deshalb eine dreijährige Lehre bei der Filiale der Pfälzischen Bank zu Bad Dürkheim durch.

Ich entschloß mich jedoch zum Studium der Chemie und bezog die Universität Heidelberg, woselbst ich ein Sommersemester verbrachte, sodann siedelte ich an die Universität Marburg über, wo ich am 31. Juli 1907 meine beiden Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie bestand. Vom Wintersemester 1907 ab studierte ich an der Universität Basel und begann im Jahre 1908 mit der Ausarbeitung meiner Dissertation, welche Ende Sommersemester 1911 beendigt war. Seit 1. Januar 1911 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma Knoll & Co., Fabrik pharmazeutischer Präparate in Ludwigshafen a. Rh., tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren, in Heidelberg: Curtius, Knoevenagel, Stollé, Quinke, Krafft, Magnus, Franzen, in Marburg: Zinke, Fries, Richarz, in Basel: Fichter, Rupe, Nietzki, Hagenbach, Senn, Fischer, Schmidt, Zschokke, Bunge.

Allen meinen Universitätslehrern danke ich an dieser Stelle bestens für die empfangene Anregung und Förderung.

Vorliegende Dissertation wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Fr. Fichter in der chem. Anstalt der Universität Basel ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Fichter, danke ich herzlich für sein Wohlwollen, das er mir immer entgegengebracht und für die freundlichen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit gefördert hat.

C. F. Wintersche Buchdruckerei.